UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY
QK 4 356

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

87. BAND, 4. HEFT
MIT 13 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. AUGUST 1956)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1956

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währinger Straße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

87. Band / 4. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Abel, E. Über Autoxydation in der Schwefelgruppe 498

Abel, E. Über einen Hinweis betreffend Autoxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd 547

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Die logarithmischen Geschwindigkeitsgleichungen und die Kinetik der Chemisorption

Von

Alexander Meller

Aus dem Forschungslaboratorium der Australian Paper Manufacturers Ltd., Melbourne, Australia

Mit 2 Abbildungen

(Eingelangt am 27. März 1956)

Eine „logarithmische Geschwindigkeitsgleichung" für Chemisorption wird abgeleitet und ihre begrenzte Gültigkeit erläutert. Die umfangreiche Anwendbarkeit, die *Taylor* und *Thon*[1] der logarithmischen Gleichung zuschreiben, wird überprüft und es ergibt sich, daß diese Gleichung nur eine annähernde und begrenzte Gültigkeit und Anwendbarkeit im Gebiete der Chemisorption von Gasen an Festkörperoberflächen besitzt.

Bei manchen Adsorptionsvorgängen dürfte sich der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus im Laufe des Versuchsgeschehens ändern. Diesem Einfluß müßte aber Rechnung getragen werden, wenn Geschwindigkeitsgleichungen abzuleiten sind.

Taylor und *Thon* haben vor kurzem die logarithmische Gleichung, bekannt als die Gleichung von *Elovich*, auf eine große Zahl von Literaturangaben von Chemisorption angewandt[1]. Sie kommen zum Schluß, daß alle vorhergehenden Bemühungen, die das Ziel hatten, die experimentellen Befunde von Geschwindigkeitsmessungen der Chemisorption durch Massenwirkungsfunktionen oder durch andere komplexe empirische Geschwindigkeitsgleichungen darzustellen, die Korrekturen für Oberflächenbedeckung oder Zeitfunktionen mit fraktionellen Exponenten beinhalten, entweder erfolglos oder doch unüberzeugend waren.

Die Interpretation der logarithmischen Geschwindigkeitsgleichung nach *Taylor* und *Thon* ist folgende:

$$\frac{dq}{dt} = a \cdot e^{-\alpha q}. \tag{1}$$

[1] *H. A. Taylor* und *N. Thon*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4169 (1952).

Darin bedeutet: a die Anfangsgeschwindigkeit der Absorption; α die Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Vernichtung einer aktiven Stelle am Absorbens.

Die integrierte Form dieser Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln\left(t + \frac{1}{\alpha a}\right) - \frac{1}{\alpha a} \ln \frac{1}{\alpha a}. \tag{2}$$

Taylor und *Thon* überprüften diese Gleichung an experimentellen Befunden, die der Literatur entnommen wurden, fanden eine befriedigende Anwendbarkeit und schlugen deshalb vor, daß diese Gleichung als Standardgleichung verwendet werden kann, „um bedeutende und instruktive Anomalien zu eichen".

Die Gleichung von *Elovich* stammt aus dem Jahre 1922[2] und wurde vielfach in der Metallurgie zur Beschreibung von Oxydationsvorgängen an Metallen und Metallegierungen verwendet. Ihre nutzbringende Anwendbarkeit zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Korrosion und ähnlichen Vorgängen wurde oftmals gezeigt[3]. Es scheint jedoch eine gewisse Unsicherheit bezüglich ihrer theoretischen Ableitung zu herrschen[3] und es wurde die Ansicht geäußert, daß die physikalischen Grundlagen für dieses Geschwindigkeitsgesetz noch nicht festgelegt sind[4].

Taylor und *Thon* sind der Ansicht, daß die langsame Chemisorption lediglich durch die Zahl der verfügbaren Stellen bestimmt wird, und daß die anfangs vorhandenen Stellen nach einem bimolekularen Geschwindigkeitsgesetz abnehmen. Eine Analogie für diese bimolekulare Stellenvernichtung ist auf dem Gebiete der Lumineszens fester Luminophore gegeben.

Porter und *Tompkins*[5] und *Landsberg*[6] haben ihrerseits die Chemisorption theoretisch behandelt und das Ergebnis als logarithmische Geschwindigkeitsgleichung wiedergegeben. Nach *Tompkins* hat α den Charakter einer Verteilungsfunktion, die sich auf den heterogenen Charakter der Adsorbensoberfläche bezieht. *Landsberg* hingegen definiert es als den Anteil der adsorptionsfähigen, jedoch bereits belegten Oberfläche.

Nach *Tompkins* ist α temperaturunabhängig, hingegen sind *Taylor* und *Thon* der Ansicht, daß α mit steigender Temperatur sinkt, wogegen a ansteigt.

---

[2] *G. Tammann* und *W. Koster*, Z. anorg. Chem. **123**, 196 (1922).

[3] *M. R. Evans*, Introduction to Metallic Corrosion. London: Edward Arnold. 1948; Rev. Pure Appl. Chem. **5**, 1 (1955).

[4] *O. Kubaschewski* und *B. E. Hopkins*, The Oxidation of Metals and Alloys. Academic Press, N. Y. 1953.

[5] *A. S. Porter* und *F. C. Tompkins*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **217**, 529 (1953). — *F. C. Tompkins*, Z. Elektrochem. **56**, 360 (1952).

[6] *P. T. Landsberg*, J. Chem. Physics **23**, 1079 (1955).

Kemball[7] bestätigt die verbreitete Anwendbarkeit der Gleichung von *Elovich*, mißt ihr jedoch empirischen Charakter bei.

Laidler[8] schließt sich der Ansicht von *Tompkins* an und nimmt an, daß die tatsächlichen Vorgänge komplizierter sind als daß sie durch die logarithmische Form der Gleichung von *Elovich* wiedergegeben werden können.

Landsberg erklärt hierauf, daß die logarithmische Gleichung auf ein reiches Versuchsmaterial der Chemisorption von Gasen an festen Oberflächen und von Korrosionsvorgängen an Metallen durch Gl. (2) beschrieben werden können.

Kürzlich haben *Higuchi*, *Ree* und *Eyring* die Gleichung von *Becker-Zeldovich* in expliziter Form für die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption von Gasen an festen Oberflächen abgeleitet und auf in der Literatur vorhandene Meßergebnisse angewandt[9].

Die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption lautet:

$$\frac{d\Theta}{dt} = a\,(1 - \Theta)\,e^{-b\,\Theta}, \tag{3}$$

$$-\frac{d\Theta}{dt} = a\,\Theta\,e^{b\,\Theta}, \tag{4}$$

worin Θ den Anteil der mit Adsorptiv bedeckten Oberfläche darstellt. a sowie b sind Konstante; und zwar bedeutet a die Häufigkeit, mit welcher ein adsorbiertes Ion an der unbedeckten Adsorbensoberfläche in ein Atom verwandelt wird und b bezeichnet das Verhältnis der Abnahme der Aktivierungsenergie beim Desorptionsvorgang für $\Theta = 1$ zu der mittleren kinetischen Energie der adsorbierten Ionen.

Das Ziel des vorliegenden Beitrages ist:

a) eine logarithmische Geschwindigkeitsgleichung abzuleiten unter der Annahme einer Strukturänderung des Adsorbens und

b) die von *Taylor* und *Thon* angegebene umfangreiche Anwendbarkeit zu überprüfen.

Ableitung der logarithmischen Geschwindigkeitsgleichung

Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen zerfällt in mehrere Teilvorgänge. Der reinen Chemisorption dürfte eine physikalische Adsorption vorangehen. Man kann aber auch annehmen, daß die Chemi-

[7] *C. Kemball*, Annual Rev. Phys. Chem., Bd. 4. Annual Rev. Inc., Stanford, California, S. 309. 1953.

[8] *K. J. Laidler*, in *P. H. Emmetts* Catalysis, Bd. 1, Kap. 4. New York: Reinhold Publ. Corp. 1954.

[9] *I. Higuchi*, *T. I. Ree* und *H. Eyring*, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4969 (1955).

sorption in 2 Stufen abläuft und daß die Geschwindigkeit des 1. Teilvorganges unabhängig von der Konzentration der Adsorbensmenge ist, also als Reaktion nullter Ordnung abläuft. Der 2. Teilvorgang ist von der Zahl der verfügbaren aktiven Oberflächenstellen abhängig. Diese aktiven Oberflächenstellen sollen im Laufe der Adsorption verändert werden, diese angenommene Veränderung soll eine Funktion der Zeit sein und im einfachsten Fall wird die Geschwindigkeit der Veränderung der physikalischen Struktur als umgekehrt proportional der 1. Potenz der Zeit angenommen.

Verläuft keiner dieser Teilvorgänge so langsam, daß er geschwindigkeitsbestimmend wird, so wird die Zeit, die zur Erreichung eines gemessenen Bruchteiles des Gleichgewichtes erforderlich ist, gleich der Summe der Zeiten, die nötig wären, wenn die Teilvorgänge unabhängig voneinander stattfinden würden.

Diese Annahme kann durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden:

$$\frac{1}{\frac{dx}{dt}} = \frac{1}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_1} + \frac{1}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_2}, \tag{5}$$

worin $\frac{dx}{dt}$ die gemessene Geschwindigkeit und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_1$ und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_2$ die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilvorgänge der Chemisorption darstellen. Diese Gleichung hat nur für immer denselben x-Wert Gültigkeit.

Berücksichtigt man die obige Annahme bezüglich der Art der Geschwindigkeiten beider Teilvorgänge, so wird:

$$\frac{1}{\frac{dx}{dt}} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{k/t}, \tag{6}$$

welche als

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0}{1 + \frac{k_0}{k} t} \tag{6a}$$

geschrieben werden kann und die nach Integration

$$x = k \ln\left(1 + \frac{k}{k_0}\right) - k \ln \frac{k}{k_0} \tag{7}$$

ergibt.

Diese Ableitung soll als hypothetisches Modell betrachtet werden, welches zu der mathematischen Form des logarithmischen Geschwindigkeitsgesetzes führt, jedoch kann die Annahme der Strukturveränderung der Adsorbensoberfläche, die ihrerseits die aktiven Stellen der Oberfläche beeinflußt, nach *Kemball* durch die Gegenwart von chemisch sorbiertem Material hervorgerufen werden, das die Bindungskraft der benachbarten Stellen verändert.

Ein Vergleich von Gl. (7) mit Gl. (2) zeigt, daß $k = \frac{1}{\alpha}$ und $\frac{k_0}{k} = \alpha \cdot a$ und deshalb $a = k_0$ ist.

Vergleicht man die Konstanten der Gl. (7) und Gl. (2), so ergibt sich: Sinkt α mit steigender Temperatur, so muß k ansteigen. Demnach bedeutet α den reziproken Wert der Geschwindigkeitskonstanten des 2. Teilvorganges der Chemisorption, während α nach *Taylor* und *Thon* die Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Vernichtung von Aktivstellen bedeutet.

Die Gl. (6a) stellt die Geschwindigkeitsgleichung für eine „gehemmte" Reaktion dar. Die Hemmung wurde nicht in der üblichen Weise konzentrationsabhängig ausgedrückt, sondern als eine Funktion der Zeit im Verein mit der Annahme, daß die Geschwindigkeit eines Teilvorganges eine Funktion der Reaktionszeit sei. Vereinfachend wurde angenommen, daß die Geschwindigkeit der Strukturveränderung des Adsorbens umgekehrt proportional der 1. Potenz der Zeit ist. Da das Versuchsgeschehen bestimmt komplexerer Natur ist, mag allein schon die begrenzte Gültigkeit dieser Gleichung zu erkennen geben. Größere Abweichungen sind besonders am Anfang und am Ende des Adsorptionsvorganges zu erwarten. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird anfangs wenig von der Strukturveränderung abhängen, anderseits in der Nähe des Gleichgewichtes bei voller Oberfläche von der Konzentration der Gasphase und von der noch unbedeckten Oberfläche über den mathematischen Ansatz hinaus beeinflußt werden. Somit ist eine Gültigkeit nur im mittleren Versuchsgeschehen zu erwarten.

Die Gültigkeit und Anwendbarkeit der logarithmischen Gleichung

Taylor und *Thon* schlagen vor, bei der Auswertung der Experimente den Wert von $\frac{1}{\alpha}$ empirisch zu bestimmen. *Landsberg* trägt den log $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ gegen q auf und mißt den Neigungswinkel der Geraden sowie den Ordinatenabschnitt, dies bedeutet eine graphische Differenzierung. Es wird vorgeschlagen, die Konstanten α und a exakt algebraisch zu bestimmen, da ja ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Inkremente von t und q besteht.

$$\ln \text{Inkremente } t = \alpha\, q + \text{konst.} \tag{8}$$

Diese Beziehung erlaubt zugleich die Feststellung des Bereiches der Gültigkeit des logarithmischen Gesetzes.

Taylor und *Thon* wandten die Gl. (2) auf die Resultate von *Burwell* und *H. S. Taylor*[10] an. Die Abb. 1 gibt das Ergebnis wieder. Die Kurven

[10] *R. L. Burwell* und *H. S. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc. 58, 697 (1936).

erscheinen nach unten durchgebogen, während die logarithmische Gleichung die Wiedergabe als Gerade fordert.

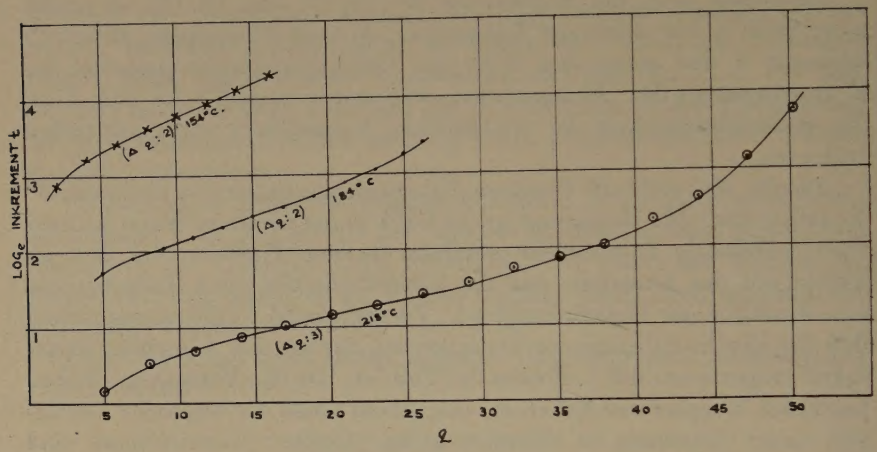


Abb. 1

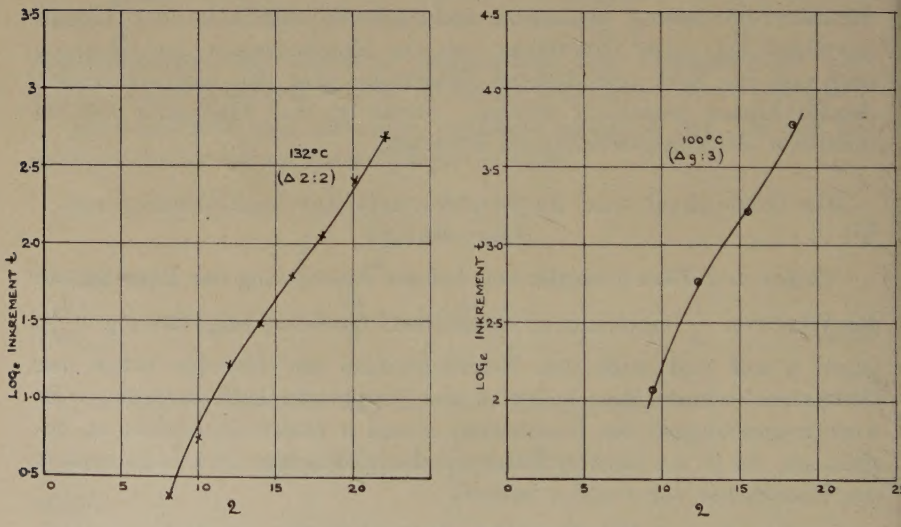


Abb. 2

Abb. 2 zeigt die Wiedergabe der Ergebnisse von *H. S. Taylor* und *Williamson*[11], welche nach *Taylor* und *Thon* dem logarithmischen Gesetz gehorchen. Auch hier ist eine Durchbiegung im mittleren Meßbereich

[11] *H. S. Taylor* und *A. T. Williamson*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2168 (1931).

feststellbar, ebenso finden sie das Gesetz auf die Arbeiten von *Kwan*[12, 13, 14] anwendbar, während *Kwan* eine andere Gesetzmäßigkeit aufzeigt. Es wurden von ihnen sowie von *Landberg*[6] auch Fälle aufgezeigt, wo das Geschwindigkeitsgesetz nur eine begrenzte Gültigkeit besitzt. Ausgehend von der Anschauung, daß der Mechanismus der Chemisorption durch 2 Teilvorgänge sich darstellen läßt, von denen einer durch die Strukturänderung des Adsorbens bedingt ist, kann angenommen werden, daß mit dem Ende der Strukturänderung auch ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges eintreten dürfte. *Kemball*[7] findet eine derartige Strukturänderung besonders bei porösen Körpern. *Parravano*[15] untersucht die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd an Nickeloxyd und findet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang anfangs eine aktivierte Adsorption ist und daß dieser Teilvorgang durch das logarithmische Gesetz dargestellt werden kann. Im weiteren Verlauf verläuft die Kinetik nach der 1. Ordnung und später nach einer 5/4 Ordnung. Da die Temperaturkoeffizienten der 2 Stufen verschieden sind, ist anzunehmen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus nicht nur mit veränderter Temperatur, sondern sich bei einer bestimmten Temperatur ändert.

Die Ableitung einer Geschwindigkeitsgleichung, die den Verlauf eines Adsorptionsvorganges vollkommen charakterisieren würde, steht noch aus. Es ist möglich, daß bei vielen Adsorptionsvorgängen besonders an porösen Stoffen eine Veränderung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus stattfinden wird. Ein Außerachtlassen dieses Geschehens bedingt eine nur beschränkte Gültigkeit der aufgestellten Gleichungen.

Diese Änderung im Versuchsgeschehen ist vorgeschlagen worden[16], um die Kinetik der durch Säure katalysierten Hydrolyse des amorphen Anteiles von Zellulosefasern zu erläutern; dieser Vorgang schien in 3 Stufen mit jeweils verschiedenen Aktivierungsenergien abzulaufen. Die Veränderung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus dürfte durch eine Rekristallisation der amorphen Zellulose hervorgerufen worden sein.

Abschließend möchte der Verfasser der Leitung der Australian Paper Manufacturers Ltd. für die Erlaubnis der Veröffentlichung dieser Mitteilung und Herrn Prof. *Hambley* (University of Melbourne) für wertvolle Diskussionen danken.

---

[12] *T. Kwan*, J. Res. Inst. Catalysis (Japan) **3**, 109 (1955).

[13] *T. Kwan*, Advances in Catalysis, Bd. 6. New York: Academic Press, Inc. 1951.

[14] *T. Kwan*, J. Physic. Chem. **59**, 285 (1955).

[15] *G. Parravano*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1448, 1452 (1953).

[16] *A. Meller*, J. Polymer Sci. **4**, 619 (1949); **10**, 213 (1953).

Über Autoxydation in der Schwefelgruppe

Von

E. Abel*

(Eingelangt am 28. April 1956)

Der Mechanismus der Sauerstoffaufnahme durch S^{2-}- bzw. HS^--Ion wird an Hand des kürzlich entwickelten Mechanismus der Autoxydation dargelegt.

Es sind mehr als hundert Jahre, seit unsere Kenntnis über Verbindungen innerhalb der Schwefelgruppe durch die Untersuchungen *Wackenroders*[1] eine sehr erhebliche Erweiterung erfahren haben, aber, um eine vor etwa einem Jahrzehnt erschienene kritische Monographie[2] zu zitieren, „in spite of numerous investigations[3] dated from 1850, not a single feature of the mechanism of reaction between H_2S and SO_2 can be said to be firmly established". So richtig diese Bemerkung ist, es muß daran erinnert werden, wie dies ja auch seitens der genannten Monographie geschieht, daß immerhin ein tieferer Einblick in die Vielfalt der sich in der „*Wackenroder*schen Flüssigkeit" abspielenden Reaktionen dadurch gewonnen zu sein scheint, daß als wesentliches Zwischenprodukt kaum eine andere Schwefelverbindung in Betracht kommen dürfte als entweder $H_2S_2O_2$[4], das direkte Anlagerungsprodukt von H_2S an SO_2, oder H_2SO_2 [in formaler Bildungsweise: $\frac{1}{3}$ $(H_2S + 2\,H_2SO_3)$];

* 63, Hamilton Terrace, London N. W. 8.

[1] Ann. Chem. **60**, 189 (1846).

[2] „Systematic Inorganic Chemistry" von *D. M. Yost* und *H. Russell* jr., S. 398. New York: Prentice-Hall. 1944.

[3] Aus der Fülle der Untersuchungen seien insbesondere jene von *F. Foerster* und seiner Schule genannt [etwa Z. anorg. Chem. **125**, 86 (1922); **177**, 66 (1929)], ferner, in anderer Richtung, die Arbeiten aus dem Kreise *K. Jellineks*, zusammengefaßt in dessen Monographie „Das Hydrosulfit" (Stuttgart: F. Enke, 1911) und in der „*Ahrens*schen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge" (Stuttgart: F. Enke, 1912) **17**, 1; **18**, 1 (1912).

[4] *F. Foerster*, l. c.; insbesondere *H. Stamm* und *H. Wintzer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2212 (1938).

letztere Verbindung, die sogenannte Sulfoxylsäure[5], ist namentlich in früheren Jahren vielfach diskutiert worden[6]; ihre intermediäre Bildung wird durch den Bestand stabiler organischer Verbindungen der Zusammensetzung R_2SO_2, der Sulfone, nahegelegt.

Ich erwähne diesen Sachverhalt lediglich aus dem Grunde, weil der kürzlich entwickelte und, wie es scheint, sich bewährende Autoxydationsmechanismus[7], exemplifiziert an S^{2-}- bzw. HS^--Ion, auf eine Verbindung gleicher Zusammensetzung führt wie jene der eben genannten Sulfoxylsäure. Mit HS^--Ion[8] als Elektronsender und mit O_2 als Elektronempfänger ist offenbar die einleitende Autoxydationsreaktion wasserlöslicher Sulfide[9]:

$$O_2 + HS^- \rightarrow^{10} \overline{O} \cdot O \cdot SH$$

$$\overline{O} \cdot O \cdot SH + H^+ \rightarrow HO \cdot O \cdot SH (H_2SO_2),$$

so daß in bruttogemäßer Formulierung

$$O_2 + H_2S \rightarrow H_2SO_2$$

---

[5] Der Name stammt von *A. Bernthsen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1048 (1905).

[6] Siehe insbesondere die inhaltsreichen Ausführungen von *H. Bassett* und *R. G. Durrant* (J. Chem. Soc. London **1927**, 1401) über diese vielleicht (?) als Salz [*E. Fromm* und *J. de S. Palma*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3317 (1906), *J. Vogel* und *J. R. Partington*, J. Chem. Soc. London **127**, 1514 (1925)], nicht aber als Säure isolierbare Verbindung. Die genannten Autoren sehen in ihr geradezu eines der beiden primären Hydrolyseprodukte von Schwefel: $2\,S + 2\,H_2O \rightarrow H_2S + S(OH)_2$ (H_2SO_2). — Nach *E. H. Riesenfeld* und *G. W. Feld*, Z. anorg. Chem. **119**, 225 (1924), ist SO, gleichsam das Anhydrid der Sulfoxylsäure, Zwischenverbindung in den zur *Wackenroder*schen Flüssigkeit führenden Umsetzungen.

[7] Mh. Chem. **85**, 227, 722, 1003 (1954); Z. Elektrochem. **59**, 903 (1955).

[8] Es sind in erster Linie *ein*wertige Ionen, die im angeführten Sinne zu Elektronsender gegenüber O_2 werden [Mh. Chem. **87**, 113 (1956)].

[9] Da die Hydrolyse von S^{2-}-Ion

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

neben HS^-- zu OH^--Ion führt [siehe etwa *A. W. Goeltz*, J. Amer. Leather Chem. Assoc. **26**, 234 (1931)] und dieses vielfach als Elektronsender gegenüber O_2 fungiert, muß eine diesbezügliche Parallelreaktion:

$$O_2 + OH^- \rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot OH$$

als gleichfalls einleitender Schritt in Betracht gezogen werden; der entsprechende Verlauf wird weiter unten an einem Beispiel diskutiert. — Wie immer sich diese Parallelschaltung äußern mag, es ist in Hinblick auf frühere Darlegungen [Mh. Chem. **85**, 1003 (1954); Z. Elektrochem. **59**, 903 (1955)] von Interesse zu bemerken, daß auch bei der Sulfid-Autoxydation Inhibitoren ins Spiel treten; siehe z. B. *G. Bulfer*, *H. J. Boyle* und *L. H. Baldinger*, J. Amer. Pharmaceut. Assoc. **25**, 1104 (1936).

[10] Die Pfeile bedeuten hier wie im folgenden Reaktionsrichtung ohne Rücksichtnahme auf Gegenreaktionen bzw. Gleichgewichtseinstellungen.

$$q\,[HS^- + O_2 \rightarrow \overline{O}\cdot O\cdot SH \xrightarrow{+H^+} HO\cdot O\cdot SH(H_2SO_2))]$$

$q = 1$

$$\overline{O}\cdot O\cdot SH + HS^- \rightarrow 2\,(HS + O^-)$$

$$2\,(HS + O^- \rightarrow S + H^+ + O^{2-} \rightarrow S + OH^-)$$

$$2\,HS^- + O_2 \rightarrow 2\,S + 2\,OH^-$$

$$2\,S^{2-} + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 2\,S + 2\,H_2O$$

$q = 3$

$$2\,(\overline{O}\cdot O\cdot SH \rightleftharpoons \overline{O}\cdot O\cdot \overline{S} + H^+)$$

$$\overline{O}\cdot O\cdot \overline{S} + O^- \leftrightarrow \overline{O}\cdot O\cdot S + O^{2-}$$

$$^{15}\overline{O}\cdot O\cdot S + O^- \rightarrow SO_2 + O^{2-}$$

$$\overline{O}\cdot O\cdot \overline{S} + HS^- \rightarrow \overline{O}\cdot O\cdot S + HS^-$$

$$\overline{O}\cdot O\cdot S + HS^- \rightarrow SO_2 + HS^-$$

$$2\,HS^- + 3\,O_2 \rightarrow 2\,SO_2 + 2\,OH^-$$

$$2\,S^{2-} + 3\,O_2 \rightarrow 2\,SO_3^{2-}$$

$q = 2$

$$2\,(\overline{O}\cdot O\cdot SH \rightleftharpoons \overline{O}\cdot O\cdot \overline{S} + H^+)$$

$$^{16}\,2\,\overline{O}\cdot O\cdot \overline{S} \rightarrow S_2O_3^{2-} + O^{2-}$$

$$2\,HS^- + 2\,O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$$

$$2\,S^{2-} + 2\,O_2 + 2\,H^+ \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$$

sich als *scheinbar* erster Schritt der Sauerstoffaufnahme ergibt — insofern wohl ein eigenartiges Ergebnis, als sich einerseits aus einem oxydativen, anderseits aus einem reduktiven System eine Zwischenverbindung gleicher Zusammensetzung, wenn auch wohl verschiedener Konstitution, zu bilden scheint.

Schwefelwasserstoff wird, insbesondere wenn frei von Metallionverunreinigungen, nur sehr langsam von Luftsauerstoff oxydiert[11, 12], lösliche Sulfide sehr viel schneller[13]. Als Autoxydationsprodukte seien im folgenden Schwefel (Polysulfid), Sulfit und Thiosulfat in Betracht gezogen[14]. Die betreffenden Reaktionsmechanismen dürften aus dem nebenstehendem Schema (S. 500) hervorgehen.

Sofern bzw. soweit sich hydrolytisch oder oxydativ gebildetes Hydroxylion primär betätigt, wäre der Mechanismus, etwa bei Autoxydation zu Schwefel (Polysulfid), der nachstehende:

$$
\begin{aligned}
O_2 + OH^- &\rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot OH \\
\overline{O} \cdot O \cdot OH + HS^- &\rightarrow HS + OH + 2\,O^- \\
OH + HS^- &\rightarrow HS + OH^- \\
2\,(HS + O^- &\rightarrow S + H^+ + O^{2-}) \\
\hline
2\,HS^- + O_2 &\rightarrow 2\,S + 2\,OH^-
\end{aligned}
$$

Von anderen autoxydablen Verbindungen der Schwefelgruppe wurde Sulfit und Thiosulfat in vorangegangenen Mitteilungen behandelt[17]. Wohl aber sei noch die Autoxydation der äußerst luftunbeständigen

---

[11] Vgl. z. B. *H. A. Krebs*, Biochem. Z. **204**, 343 (1929).

[12] Die bekannte Schwärzung von Schwermetallen, wie Silber und Kupfer, durch H_2S, entstammend schwefelhaltigen organischen Substanzen, gehört infolge offenbarer Mitwirkung adsorbierter Oberflächenfeuchtigkeit in das Gebiet der H_2S-Autoxydation; katalytische Einflüsse dürften hierbei mitwirken.

[13] In Zusammenhalt mit der außerordentlich schwachen elektrolytischen Dissoziation von Schwefelwasserstoff (siehe etwa *P. Souchey* und *R. Schaal*, Bull. soc. chim. France **1950**, 819) und sohin der praktischen Abwesenheit von SH^--Ion in wäßriger H_2S-Lösung weist dieser große Unterschied in der Autoxydationsgeschwindigkeit deutlich auf die *die Autoxydation fördernde, ja geradezu bedingende Funktion der Hydrolyseprodukte löslicher Sulfide* hin; siehe Anm. 9.

[14] Vgl. etwa aus neuerer Zeit *E. Schulek* und *E. Koros*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **3**, 125 (1953).

[15] Die Darstellung sucht die Reduktionsstufen von O_2 möglichst hervortreten zu lassen.

[16] *H. Bassett* und *R. G. Durrant* (l. c.) weisen auf die Isomerie zwischen der Anhydrosulfoxylsäure $HO \cdot S \cdot O \cdot S \cdot OH$ und Thioschwefelsäure hin.

[17] Siehe die Hinweise in den Anm. 7 und 8.

hydro- (hypo-) schwefeligen Säure $H_2S_2O_4$ kurz vermerkt; soweit diese Oxydation glatt zu Sulfat und Sulfit führt[18], könnte der Mechanismus

$$O_2 + HS_2O_4^- \rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot HSO_2 + SO_2 \rightarrow HSO_4^- + SO_2\,(HSO_3^-)$$

mit dem Anion HSO_2^- von H_2SO_2 als Elektronsender in Betracht gezogen werden; unter Umständen[19] soll es allerdings nicht zu Sulfatbildung kommen; auch begleitende H_2O_2-Bildung wird beobachtet.

---

[18] *M. Nicloux*, C. r. acad. sci., Paris **196**, 606 (1933); siehe auch *Katsuhiko Fujinawa*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **54**, 160 (1953); Chem. Abstr. **47**, 1475 (1953).

[19] *J. Mayer*, Z. anorg. Chem. **34**, 43 (1903). — Eine anders gerichtete Autoxydation führt zu $S_2O_5^{2-}$ [*K. Jellinek*, Z. anorg. Chem. **70**, 93 (1911)].

Eine neue Synthese des 4-Hydroxy-carbostyrils*

Von

E. Ziegler und **H. Junek**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingelangt am 18. Mai 1956)

Beim Erhitzen von Malonsäure-dianilid mit $AlCl_3$ auf etwa 300° entsteht in 79%iger Ausbeute 4-Anilino-carbostyril, das mittels Salzsäure unter Druck zum 4-Hydroxy-carbostyril (= 2,4-Dihydroxy-chinolin) hydrolysiert werden kann.

4-Hydroxy-carbostyril, welches eine wertvolle Kupplungskomponente darstellt, ist bisher aus Anthranilsäurederivaten synthetisiert worden. So bildet sich diese Verbindung in guter Ausbeute durch Erhitzen von N-Acetyl-anthranilsäuresalzen[1] mit wasserfreien Alkalien auf 150°. Weniger glatt verläuft die Synthese aus N-Acetyl-anthranilsäure-äthylester[2] mit metall. Na in siedendem Toluol. 4-Hydroxy-carbostyril entsteht aber auch neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolin[3] mit KOH auf 300 bis 320°.

Nach *P. Baumgarten* und *W. Kärgel*[4] hingegen können in 3-Stellung substituierte 4-Hydroxy-carbostyrile durch Thermolyse substituierter Malonsäure-dianilide aufgebaut werden. Dieses elegante Verfahren ist aber für die Synthese des 4-Hydroxy-carbostyrils nicht geeignet, obgleich aus Malonsäure-bis-α-naphthylamid in guter Ausbeute 2,4-Dihydroxy-α-naphthochinolin entsteht.

In Anlehnung an die von *E. Ziegler* und *H. Junek*[5] entdeckte Synthese des 4-Hydroxy-cumarins, die in einer Umsetzung des Malonsäure-

* Schweiz. Patentanmeldung vom 1. März 1956.

[1] Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 117167; Chem. Zbl. **1901 I**, 236.

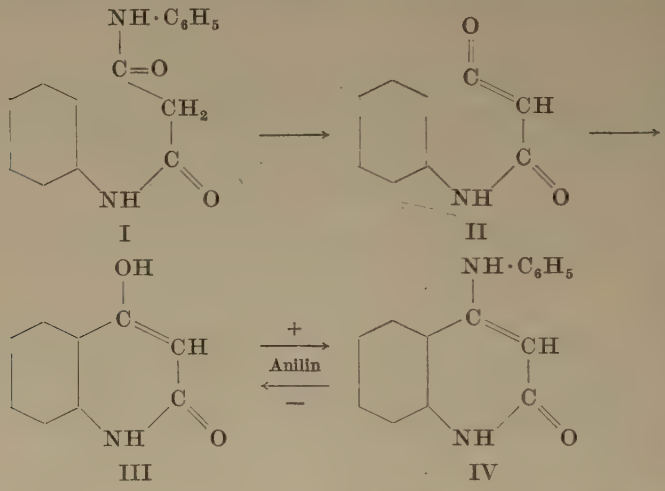
[2] Höchster Farbwerke, D. R. P. 102894; Chem. Zbl. **1899 II**, 462.

[3] *A. E. Tschitschibabin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1882 (1923).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 832 (1927).

[5] Mh. Chem. **86**, 29 (1955).

diphenylesters mit $AlCl_3$ bei 180° besteht, wurde das Malonsäure-dianilid I einem analogen Prozeß unterworfen. Ein Ringschluß erfolgt aber in diesem Falle allerdings erst bei Temperaturen um 300° unter Bildung des 4-Anilino-carbostyrils IV (79%). Unter ähnlichen Bedingungen entstehen aus Malonsäure-bis-(3-chloranilid) und Malonsäure-bis-(2,5-dichloranilid) die entsprechenden 4-Anilino-carbostyril-Derivate.



St. v. Niementowski[6] isolierte bei der Umsetzung von Anthranilsäure mit Benzoylessigester zum 2-Phenyl-4-hydroxy-chinolin-3-carbonsäure-äthylester ein Nebenprodukt (12%) vom Schmp. 318°, welches er später mittels Salzsäure unter Druck zum 4-Hydroxy-carbostyril hydrolysieren und als 4-Anilino-carbostyril IV identifizieren konnte. Nach diesem Hydrolyseverfahren gelingt es in sehr guter Ausbeute aus den Anilinoderivaten die entsprechenden 4-Hydroxy-carbostyrile zu erhalten.

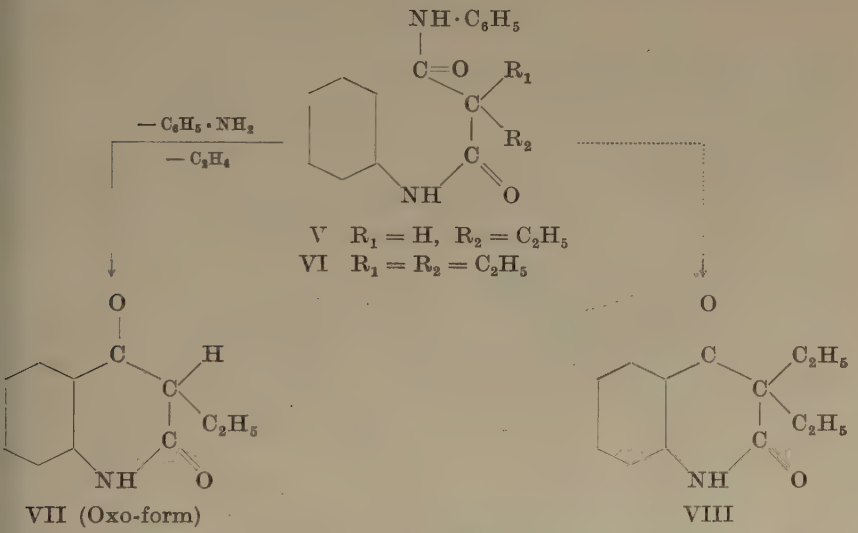
Auf Grund verschiedener Beobachtungen[5] muß angenommen werden, daß bei diesem $AlCl_3$-Verfahren aus Malonsäure-dianilid I vorerst das Ketensäureanilid II und aus diesem durch Cyclisierung das 4-Hydroxy-carbostyril III gebildet wird. Das beim Primärvorgang freiwerdende Anilin kondensiert sich dann mit III zum 4-Anilino-carbostyril IV, welcher Vorgang sich, wie nachgewiesen werden konnte, unter dem Einfluß von $AlCl_3$ vollzieht. Schwieriger gelingt eine solche Umsetzung mit Anilin in Gegenwart von Anilin-chlorhydrat[7].

Für den letzteren Vorgang (III → IV) spricht auch eine Beobachtung von *P. Baumgarten* und *W. Kärgel*[4], die zeigt, daß aus Phenylmalonsäure-dianilid im Vakuum (300 bis 350°; in diesem Falle wird das freiwerdende

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2049 (1905); **40**, 4287 (1907).
[7] *F. H. S. Curd, C. G. Raison* u. *F. L. Rose*, J. Chem. Soc. London **1947**, 899.

Anilin quantitativ entfernt) nur 3-Phenyl-4-hydroxy-carbostyril, bei Normaldruck (300°) daneben immer etwas 3-Phenyl-4-anilino-carbostyril — angeblich durch intramolekulare H_2O-Abspaltung aus dem Phenylmalonsäure-dianilid — entsteht.

Gegen die eventuelle primäre Bildung eines Ketensäure-anilides II könnten Aussagen, die von denselben Autoren[4] stammen, ins Treffen geführt werden. Danach sollte aus Äthylmalonsäure-dianilid V bei 350° das 3-Äthyl-4-hydroxy-carbostyril VII und aus Diäthylmalonsäure-dianilid VI das 3,3-Diäthyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin VIII gebildet werden.



VII (Oxo-form) VIII

In diesem letzteren Falle (VI → VIII) wäre aber die Möglichkeit einer zwischenzeitlichen Bildung eines Ketensäureanilides aus konstitutionellen Gründen nicht gegeben. Eine Nacharbeitung dieser Versuche[4] ergab aber, daß sowohl aus V als auch aus VI lediglich das 3-Äthyl-4-hydroxy-carbostyril VII entsteht. Die Identität der aus V und VI durch Thermolyse gewonnenen Produkte (VII) geht aus den Mischschmp. sowie aus den Elementaranalysen der identischen Monobenzoate eindeutig hervor.

Die in der Arbeit von *P. Baumgarten* und *W. Kärgel*[4] beschriebene Verbindung VIII $C_{13}H_{15}O_2N$ (und das dazugehörige Monobenzoat $C_{20}H_{19}O_3N$; es liegen keine Totalanalysen vor, sondern nur die N-Werte) entspricht demnach der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}O_2N$ VII (bzw. $C_{18}H_{15}O_3N$ für das Benzoat).

Die erschöpfende Benzoylierung gibt jeweils ein Dibenzoat vom Schmp. 137°, was ebenfalls eine Konstitution im Sinne VIII ausschließt.

Ein Ringschluß ist demnach nur möglich, wenn aus VI durch Absprengung einer Äthylgruppe in Form von Äthylen V entsteht, welcher Körper sich dann unter Verlust von Anilin über das Ketensäure-anilid vom Typus II (H = R) cyclisiert. Reaktionen dieser Art sind bereits von *E. Ziegler* und *H. Junek*[8] auch am Diäthylmalonsäure-diphenylester und ähnlich gebauten Produkten beobachtet worden.

Experimenteller Teil

(Zum Teil bearbeitet mit *I. Schaar* und *G. Wildtgrube*)

1. 4-Anilino-carbostyril[6] *IV*

5 g Malonsäure-dianilid werden mit 3,3 g wasserfreiem $AlCl_3$ 10 Min. auf 305° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zerrieben, mit HCl-haltigem Eiswasser zersetzt und das Rohprodukt abgesaugt. Nach Verreiben dieses mit kaltem Alkohol erhält man 3,7 g = 79,5% an 4-Anilino-2-hydroxy-chinolin IV. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus verd. methanol. Salzsäure. Plättchen vom Schmp. 318°.

$C_{15}H_{12}ON_2$. Ber. C 76,25, H 5,12, N 11,86.
Gef. C 75,87, H 4,91, N 12,13.

2. 4-Hydroxy-carbostyril = 2,4-Dihydroxy-chinolin[1–3] *III*

4-Anilino-carbostyril läßt sich nach der Vorschrift von *St. v. Niementowski*[6] glatt zu 4-Hydroxy-carbostyril verseifen. Eine Reinigung gelingt am besten durch Kristallisation aus p-Kresol. Schmp. über 360°.

$C_9H_7O_2N$. Ber. C 67,07, H 4,37. Gef. C 67,05, H 4,51.

3. 4-(3′-Chlor-anilino)-2-hydroxy-7-chlor-chinolin

5 g Malonsäure-bis-(3-chlor-anilid)[9] werden mit 4,2 g $AlCl_3$ 15 Min. auf 275° erhitzt. Das zerriebene Reaktionsgemisch wird mit kalter verd. HCl zersetzt und das Rohprodukt dann mit kaltem Alkohol behandelt. Ausbeute 3,55 g = 75%. Aus Anilin kristallisiert die Verbindung in gelbstichigen Rhomben vom Schmp. 340 bis 341°.

$C_{15}H_{10}ON_2Cl_2$. Ber. C 59,04, H 3,31. Gef. C 59,30, H 3,29.

4. 2,4-Dihydroxy-7-chlor-chinolin

1,2 g 4-(3′-Chlor-anilino)-2-hydroxy-7-chlor-chinolin werden mit Salzsäure (15 ml konz. und 10 ml verd. HCl) im Bombenrohr 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Das ammoniakalisch gemachte Rohprodukt unterwirft man der H_2O-Dampfdestillation und setzt danach das in Ammoniak gelöste 2,4-Dihydroxy-7-chlor-chinolin mit verd. HCl in Freiheit. Ausbeute 0,6 g = 78%. Plättchen aus Anilin, Schmp. über 360°.

$C_9H_6O_2NCl$. Ber. C 55,26, H 3,09. Gef. C 55,60, H 3,44.

---

[8] Mh. Chem. **87**, 212 (1956).

[9] Dieses Anilid wurde uns von der *J. R. Geigy A. G.*, Basel, zur Verfügung gestellt.

5. 4-(2',5'-dichlor-anilino)-2-hydroxy-5,8-dichlor-chinolin.

5 g Malonsäure-bis-(2,5-dichlor-anilid)[9] werden mit 3,7 g $AlCl_3$ bei 285° zusammengeschmolzen. Nach Verreiben der Schmelze mit verd. HCl fallen 4 g = 83% an Rohprodukt an. Aus Dioxan gelbliche Rhomben vom Schmp. 255 bis 256°.

$C_{15}H_8ON_2Cl_4$. Ber. C 48,16, H 2,16. Gef. C 48,50, H 2,45.

6. 5,8-Dichlor-2,4-dihydroxy-chinolin

4 g der unter 5. beschriebenen Anilinoverbindung werden mit Salzsäure (75 ml konz. und 50 ml verd. HCl) $2^1/_2$ Stdn. auf 200° im Bombenrohr erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 2 g = 80% 5,8-Dichlor-2,4-dihydroxy-chinolin, welches aus Phenylacetat in farblosen Plättchen kristallisiert. Schmp. über 360°.

$C_9H_5O_2NCl_2$. Ber. C 47,00, H 2,20. Gef. C 47,37, H 2,40.

7. 3-Äthyl-4-hydroxy-carbostyril VII

a) Aus *Äthylmalonsäure-dimethylester* und *Anilin*: 4 g Äthylmalonsäure-dimethylester und 2,3 g Anilin werden 12 Stdn. unter Rückfluß auf 350° erhitzt. Nach dem Erkalten behandelt man das glasige Produkt mit Alkohol, wobei es kristallisiert. Aus Eisessig farblose Säulen vom Schmp. 256°.

b) *Aus Diäthylmalonsäure-dianilid VI*: 6,2 g Diäthylmalonsäure-diphenylester werden mit 3,6 g Anilin 5 Stdn. auf 260 bis 280° erhitzt. Nach dem Erkalten der Schmelze und Anreiben mit 50%igem Alkohol kristallisiert das *Diäthylmalonsäure-dianilid* VI aus. Schmp. 218°. Dieses Anilid VI wird nun bei 15 mm Druck in einem Schwertkolben auf 250 bis 290° erhitzt. Dabei sublimiert ein laugenlösliches Produkt, das nach Kristallisation aus Alkohol bei 256° schmilzt. Der Mischschmp. mit der unter 7. a beschriebenen Verbindung zeigt keine Depression.

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 69,84, H 5,82, N 7,40. Gef. C 69,88, H 5,86, N 7,43.

8. Monobenzoat des 3-Äthyl-4-hydroxy-carbostyrils

Jeweils 1 g 3-Äthyl-4-hydroxy-carbostyril (dargestellt nach Verfahren 7. a bzw. 7. b) werden in 25 ccm Pyridin suspendiert und allmählich 2 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung zugegeben. Nach 15stünd. Stehen zersetzt man mit verd. H_2SO_4 und kristallisiert die bald erstarrende Substanz aus Benzol bzw. Alkohol um. Schmp. 236°.

$C_{18}H_{15}O_3N$. Ber. C 73,72, H 5,11, N 4,78. Gef. C 73,37, H 5,04, N 4,86.

9. Dibenzoat des 3-Äthyl-4-hydroxy-carbostyrils

Wird der unter 8. beschriebene Ansatz 24 Stdn. sich selbst überlassen, so erhält man eine aus Alkohol bzw. Cyclohexan kristallisierende Substanz vom Schmp. 137°.

$C_{25}H_{19}O_4N$. Ber. C 75,57, H 4,79, N 3,52. Gef. C 75,86, H 4,93, N 3,58.

10. Malonsäureanilid-phenylester

3,6 g *Malonsäure-monoanilid*[10] (verbessertes Verfahren: Malonsäure, Anilin und $POCl_3$ 45 Min. auf 100°, Schmp. 132°, Ausbeute 28% gegenüber

[10] *L. Rügheimer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1736 (1884).

16%), 1,9 g Phenol und 2 g $POCl_3$ werden 30 Min. auf 100° erhitzt und die zähe Schmelze mit H_2O bzw. mit verd. NaOH verrührt. Aus Methanol-H_2O Tafeln vom Schmp. 89,5°. Ausbeute an reinem Produkt 3,9 g = 71%.

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. C 70,57, H 5,13. Gef. C 70,89, H 5,10.

Die Umsetzung des Malonsäureanilid-phenylesters mit $AlCl_3$ bei 245° liefert ein noch nicht näher untersuchtes, kristallines Produkt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der *J. R. Geigy A. G.*, Basel, durchgeführt, wofür wir Dank sagen.

Verfahren zur Berechnung der Zusammensetzung von Feuerungsgasen

Von

Joseph Himpan*

(Eingelangt am 14. Mai 1956)

Es wird eine Rechenmethode gezeigt, die in einfacher und schneller Weise die Zusammensetzung von Feuerungsgasen zu berechnen gestattet.

Die hier dargestellte Methode zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung von unter konstantem Druck stehenden Feuergasen liefert in einfacher und schneller Weise exakte Resultate der interessierenden Größen als Funktion von Druck und Temperatur, gleichgültig ob das betrachtete Brennstoffgemisch ein sauerstoffarmes, stöchiometrisches oder sauerstoffreiches ist.

Wir wollen die Methode entwickeln für ein Feuergas, in welchem folgende Moleküle und Atome enthalten sein können: CO_2, CO, H_2O, OH, H_2, O_2, N_2, H, O, NO.

Die nachstehenden Formeln gelten demnach für alle Feuergasgemische, in denen die Elemente C, H, O und N enthalten sind. Aber auch für Feuergasgemische, in denen eine oder mehrere der angeführten Elemente nicht enthalten sind, haben die später abzuleitenden Formeln Gültigkeit. Es brauchen dann bloß in den Endformeln die entsprechenden Größen für die nicht vorkommenden Elemente gleich Null gesetzt werden. Das Auftreten von atomarem Stickstoff und festem Kohlenstoff werden wir nicht berücksichtigen, da beide bei der Verbrennung von chemischen Brennstoffen nur in praktisch bedeutungslosen Mengen auftreten können (vgl. auch [1]).

Bezeichnen wir die Molzahlen der einzelnen Moleküle und Atome mit a (CO_2), b (CO), c (H_2O), d (OH), e (H_2), f (O_2), g (N_2), h (H), i (O), j (NO), so kann man allgemein schreiben:

* 29—31, rue Dante, Savigny-sur-Orge (Seine-et-Oise), France.

[1] *E. Schmidt*, Einführung in die technische Thermodynamik, S. 4 87. 1953.

C-Grammatom Kohlenstoff sind in Form von CO_2 und CO vorhanden, es gilt daher:

$$a + b = \mathbf{C}; \tag{1}$$

H-Grammatom Wasserstoff sind in Form von H_2O, OH, H_2 und H vorhanden, es gilt daher:

$$2c + d + 2e + h = \mathbf{H}; \tag{2}$$

O-Grammatom Sauerstoff sind in Form von CO_2, CO, H_2O, OH, O_2, O und NO vorhanden, es gilt daher:

$$2a + b + c + d + 2f + i + j = \mathbf{O}; \tag{3}$$

N-Grammatom Stickstoff sind in Form von N_2 und NO vorhanden, es gilt daher:

$$2g + j = \mathbf{N}. \tag{4}$$

Für die algebraische Summe der Einzelmolzahlen (Molzahlsumme) schreiben wir der kürzeren Schreibweise wegen künftighin:

$$a + b + c + d + e + f + g + h + i + j = \Sigma n. \tag{11}$$

Zur Berechnung der zehn unbekannten Einzelmolzahlen haben wir bisher vier voneinander unabhängige Gleichungen, nämlich die Gl. (1) . . . (4) gewonnen. Wir benötigen demnach noch sechs voneinander unabhängige Gleichungen, welche durch folgende Gleichgewichtskonstanten gegeben sind:

$$p_{H_2}\,(p_{O_2})^{1/2}/p_{H_2O} = K_1, \tag{5}$$

$$p_{CO}\,(p_{O_2})^{1/2}/p_{CO_2} = K_2, \tag{6}$$

$$p_{OH}\,(p_{H_2})^{1/2}/p_{H_2O} = K_3, \tag{7}$$

$$p_H/(p_{H_2})^{1/2} = K_4, \tag{8}$$

$$p_O/(p_{O_2})^{1/2} = K_5, \tag{9}$$

$$p_{NO}/(p_{N_2}\,p_{O_2})^{1/2} = K_6. \tag{10}$$

In den Gl. (5) . . . (10) sind die Partialdrucke enthalten, welche durch die Einzelmolzahlen ersetzt werden müssen. Zu deren Ersetzung stehen folgende Gleichungen zur Verfügung (P bedeutet darin den Gesamtdruck):

$$p_{CO_2} = \frac{a}{\Sigma n}\,P, \tag{12}$$

$$p_{CO} = \frac{b}{\Sigma n}\,P, \tag{13}$$

$$p_{H_2O} = \frac{c}{\Sigma n}\,P, \tag{14}$$

$$p_{OH} = \frac{d}{\Sigma n}\,P. \tag{15}$$

$$p_{H_2} = \frac{e}{\Sigma n} P, \tag{16}$$

$$p_{O_2} = \frac{f}{\Sigma n} P, \tag{17}$$

$$p_{N_2} = \frac{g}{\Sigma n} P, \tag{18}$$

$$p_H = \frac{h}{\Sigma n} P, \tag{19}$$

$$p_O = \frac{i}{\Sigma n} P, \tag{20}$$

$$p_{NO} = \frac{j}{\Sigma n} P. \tag{21}$$

Nach Einführung der Gl. (12) . . . (21) in die Gl. (5) . . . (10) erhalten wir nach gleichzeitiger einfacher Umformung:

$$e\,(f)^{1/2}/c = K_1\,(\Sigma n/P)^{1/2} = U, \tag{5'}$$

$$b\,(f)^{1/2}/a = K_2\,(\Sigma n/P)^{1/2} = V, \tag{6'}$$

$$d\,(e)^{1/2}/c = K_3\,(\Sigma n/P)^{1/2} = W, \tag{7'}$$

$$h/(e)^{1/2} = K_4\,(\Sigma n/P)^{1/2} = X, \tag{8'}$$

$$i/(f)^{1/2} = K_5\,(\Sigma n/P)^{1/2} = Y, \tag{9'}$$

$$j/(g\,f)^{1/2} = K_6 = Z. \tag{10'}$$

Die Gl. (1) . . . (4) und (5') . . . (10') stellen die zehn voneinander unabhängigen Gleichungen zur Berechnung der zehn unbekannten Einzelmolzahlen $a \ldots j$ dar. In der Literatur wird des öfteren angegeben, daß Σn eine weitere Unbekannte sei und Gl. (11) als dann noch benötigte Gleichung zu den oben zitierten zehn Gleichungen hinzuzunehmen sei. Diese Aussage ist mathematisch nicht richtig. Natürlich ist vorerst Σn unbekannt, aber nicht im mathematischen Sinne für das vorliegende Problem. Denn ich kann die zehn unbekannten Einzelmolzahlen $a \ldots j$ eindeutig aus den zehn Gl. (1) . . . (4), (5') . . . (10') berechnen. Ist dies geschehen, dann ist damit Σn eindeutig festgelegt. Gl. (11) wird demnach für die Berechnung der Einzelmolzahlen nicht benötigt und stellt für uns nur ein Abkürzungssymbol dar.

Was wir bis jetzt dargestellt haben, ist an sich nichts Neues und allgemein bekannt. Nunmehr müssen wir zur Berechnung der zehn Unbekannten $a \ldots j$ mittels der zehn voneinander unabhängigen Gl. (1) . . . (4), (5') . . . (10') schreiten. In diesen Gleichungen sind **C**, **H**, **O**, **N**, K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6 und P vorgegeben, also Konstante. Doch nun kommt das Wesentliche unseres Rechenverfahrens. Wir setzen nämlich für Σn einen Schätzwert $((\Sigma n)_g)$ ein und können dem-

nach diese Größe für die weitere Berechnung ebenfalls als Konstante ansehen. Unter dieser Voraussetzung sind aber die Gl. (1) ... (4), (5') ... (10') elementar auflösbar. Denn wir können z. B. Gl. (3) nach einfachen Umformungen in folgende Form bringen:

$$a + U\,d^2/W^2\,f^{1/2} + d + 2\,f + i + j + C = 0. \tag{3'}$$

Die in Gl. (3') enthaltenen Unbekannten a, d, i, j lassen sich als Funktion von f wie folgt ausdrücken:

$$a = \frac{C\sqrt{f}}{\sqrt{f} + V}, \tag{22}$$

$$d = \frac{(W\sqrt{f} + X\,U)\,W\sqrt{f}}{4\,U\,(\sqrt{f} + U)}\left[\sqrt{1 + \frac{8\,H\,U\,(\sqrt{f} + U)}{(W\sqrt{f} + X\,U)^2}} - 1\right], \tag{23}$$

$$j = \frac{f\,Z^2}{4}\left[\sqrt{1 + \frac{8\,N}{f\,Z^2}} - 1\right], \tag{24}$$

$$i = Y\sqrt{f}. \tag{9'}$$

Da wir die Gl. (22), (23), (24), (9'), in Gl. (3') einführen können, enthält letztere Gleichung nur mehr eine Unbekannte, nämlich f. Da die Unbekannte f notwendigerweise positiv und größer Null sein muß, können wir diese Unbekannte leicht mittels Gl. (3') mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Gleichzeitig sind damit die Unbekannten a, d, i, j ermittelt. Die noch fehlenden Unbekannten b, c, e, g, h lassen sich jetzt mittels folgender Beziehungen berechnen:

$$b = a\,V/\sqrt{f}, \tag{6'}$$

$$e = c\,U/\sqrt{f}, \tag{5'}$$

$$g = j^2/Z^2\,f, \tag{10'}$$

$$h = X\sqrt{e}, \tag{8'}$$

$$c = U\,d^2/W^2\sqrt{f}. \tag{25}$$

Hat man so die Molzahlen $a \ldots j$ berechnet, so bildet man hernach deren algebraische Summe, die wir mit $(\Sigma n)_b$ bezeichnen wollen. Im allgemeinen wird nun sein:

$$(\Sigma n)_b \neq (\Sigma n)_g. \tag{27}$$

Die zu ermittelnden Molzahlen $a \ldots j$ werden dann exakt richtig berechnet sein, wenn

$$(\Sigma n)_b \equiv (\Sigma n)_g \tag{28}$$

wird. Man könnte nun der Meinung sein, daß man mit verschiedenen $(\Sigma n)_g$ die ganze vorhin gezeigte Rechenprozedur durchführen muß, bis man nach langem Probieren endlich das Glück hat, die Beziehung (28) erfüllt zu sehen. Dem ist jedoch nicht so. Unser Rechenverfahren hat

nämlich die Eigenschaft, bereits im ersten Rechengang auch bei grober Verschätzung von $(\Sigma n)_g$ immer schon recht genaue Einzelmolzahlen $a \ldots j$ und damit ein $(\Sigma n)_b$ zu liefern, das sehr benachbart dem wahren Wert von (Σn) ist. Setzt man also das aus dem ersten Rechengang ermittelte $(\Sigma n)_b$ als $(\Sigma n)_g$ für den zweiten Rechengang ein, so wird man nach dessen Durchführung bereits die Beziehung (28) als praktisch erfüllt finden und hat damit schon die Einzelmolzahlen $a \ldots j$ exakt berechnet. Nun kann man sich aber bei der Abschätzung von $(\Sigma n)_g$ gar nicht so grob verschätzen, da man ja für den ersten Rechengang für $(\Sigma n)_g$ die Summe der Einzelmolzahlen ohne Dissoziation einsetzen kann. In den meisten praktischen Fällen reduziert sich daher der Rechenaufwand zur genügend genauen Ermittlung der Einzelmolzahlen $a \ldots j$ mittels unserer Rechenmethode auf bloß einen Rechengang.

Praktisches Beispiel: Die allgemeine thermodynamische Behandlung von Verbrennungsprozessen führt zunächst zu der Aufgabe, die Zusammensetzung der Feuergase als Funktion von Druck und Temperatur zu kennen. Denn kennt man diese, dann können hernach ohne weiteres Verbrennungstemperatur als Funktion des Druckes, die Enthalpien und Entropien als Funktion von Druck und Temperatur, sowie die maximale gewinnbare mechanische Arbeit als Funktion des Entspannungsverhältnisses der Feuergase bestimmt werden.

Als praktisches Beispiel wählen wir einen Verbrennungsprozeß bei Sauerstoffmangel, z. B. die Reaktion: $CH_3OH + NO_2$. Aus deren allgemeiner thermodynamischer Behandlung wollen wir jetzt folgendes Teilproblem lösen: Zusammensetzung der Feuergase bei $T = 3000°$ K und $P = 10$ Atm. Aus Tabellen entnimmt man: $K_1 = 0{,}04762$, $K_2 = 0{,}3396$, $K_3 = 0{,}04990$, $K_4 = 0{,}1576$, $K_5 = 0{,}1201$, $K_6 = 0{,}1215$. Für den I. Rechengang setzen wir für $(\Sigma n)_g$ vereinbarungsgemäß: $CH_3OH + NO_2 = CO_2 + H_2O + H_2 + {}^1/_2 N_2 = 3{,}5$. Einführung aller dieser Werte ergibt für: $U = 0{,}02817$, $V = 0{,}2009$, $W = 0{,}02952$, $X = 0{,}09324$, $Y = 0{,}07105$, $Z = 0{,}1215$. Entsprechend der zugrunde gelegten Reaktion ist: $\mathbf{C} = 1$, $\mathbf{H} = 4$, $\mathbf{O} = 3$, $\mathbf{N} = 1$. Nunmehr kann der I. Rechengang durchgeführt werden. Die Einzelmolzahlen sollen auf drei Dezimalen genau bestimmt werden. Daher muß die Unbekannte f auf vier Ziffern genau bestimmt werden, da diese die Grundlage der Genauigkeit der anderen Einzelmolzahlen bildet. Man findet für

Tabelle 1

Rechengang	$(\Sigma n)_g$	a (CO_2)	b (CO)	c (H_2O)	d (OH)	e (H_2)	f (O_2)	g (N_2)	h (H)	i (O)	j (NO)	$(\Sigma n)_b$
I	3,500	0,351	0,649	1,536	0,072	0,397	0,012	0,495	0,059	0,008	0,009	3,588
II	3,588	0,351	0,649	1,535	0,073	0,398	0,012	0,495	0,059	0,008	0,009	3,589

$f = 0{,}01185$. Das Gesamtergebnis des I. Rechenganges ist in Tabelle 1 dargestellt. Für den zweiten Rechengang wählen wir vereinbarungsgemäß als $(\Sigma n)_a$ das sich aus dem I. Rechengang ergebende $(\Sigma n)_b = 3{,}588$. Dementsprechend wird jetzt für: $U = 0{,}02852$, $V = 0{,}2034$, $W = 0{,}02989$, $X = 0{,}09440$, $Y = 0{,}07194$, $Z = 0{,}1215$. Das Gesamtergebnis des II. Rechenganges ist ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt. Aus dieser Tabelle kann entnommen werden, daß wir uns den II. Rechengang hätten ersparen können, da er nur mehr unbedeutende Änderungen gegenüber dem I. Rechengang ergeben hat.

Zur Kenntnis des Phosphatstoffwechsels der Hefe

III. Freie Nucleotide in Säureextrakten aus phosphat-angereicherter und -verarmter Hefe[1]

Von

O. Gabriel, I. B. Dawid, A. Orleanski, W. Thill und **O. Hoffmann-Ostenhof**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingelangt am 2. Juni 1956)

Mit Hilfe der Säulenchromatographie an stark basischen Anionenaustauschern in der Modifikation der „gradient elution" wurde eine Analyse der freien Nucleotide in Perchlorsäure-extrakten aus phosphat-angereicherter und phosphat-verarmter Hefe vorgenommen. Während qualitativ in beiden Fällen die gleichen Nucleotide gefunden wurden, ergaben sich wesentliche Unterschiede in bezug auf die Mengenverhältnisse. Es zeigte sich, daß aus der phosphat-angereicherten Hefe beträchtlich geringere Mengen freier Nucleotide in den Säure-extrakt gehen als aus der verarmten, welcher Effekt bei den polyphosphorylierten Nucleotiden besonders stark ausgeprägt ist.

Einleitung

In den vorhergegangenen Mitteilungen dieser Reihe[2, 3, 4] haben wir über das Verhalten verschiedener Phosphatfraktionen während der Phosphatanreicherung und der Phosphatverarmung der Hefe berichtet. Bei diesen Arbeiten verwendeten wir die allgemein übliche Fraktionierung und Bestimmung der Phosphatanteile. Um nunmehr einen genaueren

---

[1] Der Inhalt dieser Mitteilung wurde in gekürzter Form von einem von uns *(O. G.)* beim Chemikertreffen in Salzburg (April 1956) vorgetragen.

[2] *O. Hoffmann-Ostenhof, A. Klima* †, *J. Kenedy* und *K. Keck*, Mh. Chem. **86**, 604 (1955).

[3] *O. Hoffmann-Ostenhof, K. Keck* und *J. Kenedy*, Mh. Chem. **86**, 616 (1955).

[4] *O. Hoffmann-Ostenhof*, Ukrain. biokhim. Shur. **27**, 488 (1955).

Einblick in die Vorgänge zu erhalten, bemühten wir uns, mit einer anderen Methode das Verhalten bestimmter phosphorhaltiger Verbindungen, nämlich der freien Nucleotide, unter den genannten Bedingungen qualitativ und quantitativ zu verfolgen.

Methodik

Die Herstellung verarmter und angereicherter Hefe wurde unter genau den gleichen Bedingungen vorgenommen, wie wir sie in den vorhergehenden Mitteilungen[2] berichtet haben. Unsere Untersuchungen beschränkten sich aber diesmal auf aerob angereicherte Hefe.

Sowohl aus angereicherter als auch aus verarmter Hefe wurden säurelösliche Extrakte auf folgende Weise gewonnen: 20 g Hefe wurden in flüssige Luft eingebracht und so lange darin gelassen, bis die Hefe die Temperatur der flüssigen Luft angenommen hatte. Dann wurde in 50 ml 0,6 n Perchlorsäure 5 Min. lang im *Waring*-Blendor homogenisiert und dann bei 0° zentrifugiert. Das Sediment wurde nochmals mit 0,2 n Perchlorsäure extrahiert und darauf die überstehenden Flüssigkeiten vereinigt. Dann neutralisierte man mit 5 n KOH und ließ über Nacht im Kühlschrank stehen. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Kaliumperchlorats in der Kälte wurde die Lösung mit NH_3 auf pH 8,0 eingestellt.

Die so erhaltenen Extrakte wurden im wesentlichen nach der Methode von *Cohn*[5] in der „gradient elution"-Modifikation von *Potter* und Mitarbeitern[6] an stark basischen Ionenaustauschern (Dowex 1 × 10, 200 bis 400 mesh) chromatographiert. Die kleinen, von uns vorgenommenen Veränderungen an dieser Methode werden in nächster Zeit an anderer Stelle geschildert werden.

Die Extinktionen der einzelnen Fraktionen bei den Wellenlängen 260 und 275 mμ wurden spektrophotometrisch bestimmt. Zur weiteren Auftrennung der Fraktionen und zur Identifizierung einzelner Bestandteile wurden als Hilfsmethoden Papierchromatographie und Papierelektrophorese in Verbindung mit dem Photoprint-Verfahren von *Markham* und *Smith*[7] angewandt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse unserer Hauptversuchsreihen sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Identifizierung der einzelnen Fraktionen erfolgte vor allem durch Vergleich mit ähnlichen Totalanalysen der freien Nucleotide in Hefe *(Schmitz*[8]*)* und in anderen biologischen Materialien; hier sei z. B. besonders auf die zwar kurze, aber sehr aufschlußreiche Arbeit von *Manson*[9] über die Analyse der säurelöslichen Nucleotide in der Milchdrüse hingewiesen. Neben diesem Vergleich benützten wir aber zur Identifizierung der einzelnen Bestandteile auch die Extinktions-

[5] *W. E. Cohn*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1471 (1950).

[6] *R. B. Hurlbert, H. Schmitz, A. F. Brumm* und *V. R. Potter*, J. Biol. Chem. **209**, 23 (1954).

[7] *R. Markham* und *J. D. Smith*, Biochemic. J. **45**, 294 (1949).

[8] *H. Schmitz*, Biochem. Z. **325**, 555 (1954).

[9] *W. Manson*, Biochim. Biophys. Acta **19**, 398 (1956).

quotienten 275 mμ/260 mμ, welche, wie bekannt ist, für den Basenbestandteil der Nucleotide charakteristisch sind, weiters die Rechromatographie mit anderen Elutionssystemen, sowie die anderen im experimentellen Teil angeführten Methoden. Es muß hier festgestellt werden, daß in unseren Diagrammen ebenso wie in denjenigen der vorher genannten

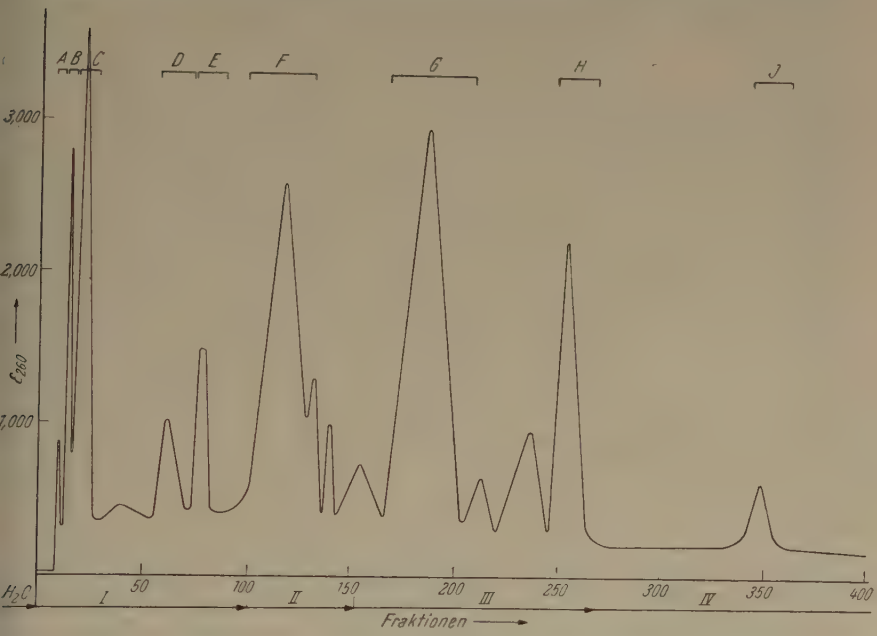


Abb. 1. Chromatographie des Perchlorsäureextrakts von 20 g phosphat-verarmter Hefe. Als Ordinate ist die UV-Absorption bei 260 mμ bei 10 mm Schichtdicke angegeben. Die Fraktionen wurden mittels eines automatischen Fraktionssammlers getrennt. Jede Fraktion hatte ein Volumen von 5 ml. Die Elutionsflüssigkeiten bei den Fraktionen im Bereich I bestand auf 4 m Ameisensäure; im Bereich II aus 4 m Ameisensäure + 0,2 m Ammoniumformiat; im Bereich III aus 4 m Ameisensäure + 0,4 m Ammoniumformiat und im Bereich IV aus 4 m Ameisensäure + 0,8 m Ammoniumformiat. Die im Diagramm bezeichneten Fraktionen enthalten als Hauptbestandteile: A: CMP; B: DPN; C: AMP; D: GMP und etwas TPN; E: UMP und etwas CDP; F: ADP; G: „UDPX" (Zuckerderivate von UDP); H: ATP; J: UTP und GTP. Der kleine „peak" nach G enthält vor allem GDP; der darauffolgende „peak" vor H enthält UDP und UDP-Glucose

Autoren einige „peaks" aufscheinen, bei welchen die zugrunde liegenden Verbindungen bisher noch nicht erkannt werden konnten.

Die folgenden Nucleotide konnten eindeutig nachgewiesen werden: Cytidin-5′-monophosphat (CMP), Diphosphopyridinnucleotid (DPN), Adenosin-5′-monophosphat (AMP), Guanosin-5′-monophosphat (GMP), Triphosphopyridinnucleotid (TPN), Cytidin-5′-diphosphat (CDP), Uridin-5′-monophosphat (UMP), Adenosin-5′-diphosphat (ADP), eine Fraktion von Uridin-5′-diphosphat-glykosiden (UDPX), Guanosin-5′-diphosphat (GDP), Cytidin-5′-triphosphat (CTP), Adenosin-5′-triphos-

phat (ATP), Guanosin-5′-triphosphat (GTP) und Uridin-5′-triphosphat (UTP). Außerdem wurde regelmäßig Harnsäure inmitten der Nucleotide im Chromatogramm gefunden.

Da gleiche Mengen phosphat-angereicherter und -verarmter Hefe der Analyse unterzogen wurden und wir auch bei einer Kontrollbestimmung des Stickstoffs nach *Kjeldahl* gleich großen Stickstoffgehalt bei beiden

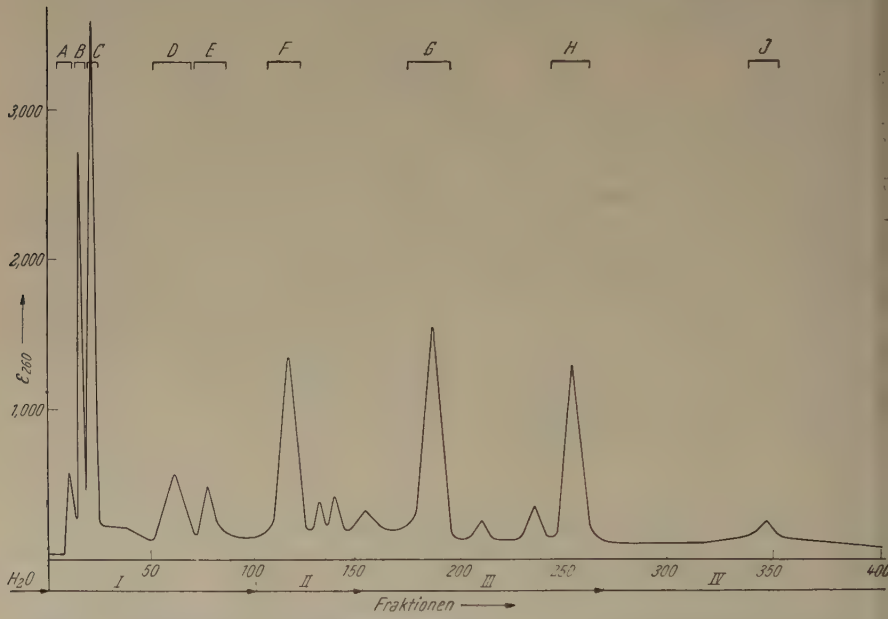


Abb. 2. Chromatographie des Perchlorsäureextrakts von 20 g phosphat-angereicherter Hefe. Bezüglich der Koordinaten, Bedingungen des Versuches und Symbole vgl. die Legende zu Abb. 1

Fraktionen feststellen konnten, fühlen wir uns berechtigt, die beiden Diagramme auch zu quantitativen Vergleichen heranzuziehen.

Bereits bei einfacher Betrachtung der Diagramme erkennt man wesentliche Unterschiede in dem Sinne, daß die Extrakte aus phosphat-angereicherter Hefe allgemein weitaus geringere Mengen freier Nucleotide enthalten als die aus phosphat-verarmter; dies gilt in besonders starkem Ausmaß für die polyphosphorylierten Nucleotide.

Diskussion

Wie bereits erwähnt wurde, sind die vorliegenden Analysen der Perchlorsäureextrakte aus Hefe auf freie Nucleotide nicht die ersten ihrer Art; bereits vor einiger Zeit wurde eine derartige Arbeit von *Schmitz*[8] veröffentlicht. *Schmitz* führte allerdings seine Untersuchungen an Hefe

in der logarithmischen Wachstumsphase durch, das heißt in einem ganz anderen Stoffwechselzustand der Hefe, als er bei unseren Versuchen vorliegt. Wie nicht anders zu erwarten ist, stimmen deshalb unsere Analysen mit denjenigen dieses Autors qualitativ wohl weitgehend überein; die Relationen der Mengen der einzelnen Verbindungen untereinander zeigen aber wesentliche Unterschiede. In einer Hinsicht finden wir auch eine qualitative Verschiedenheit: es gelang uns niemals, Inosin-5′-monophosphat (IMP) in unseren Extrakten nachzuweisen.

Ein wesentlicher Grund für die Durchführung der hier berichteten Untersuchungen war. daß wir im Anschluß an unsere seinerzeitigen Versuche[2] genaueren Aufschluß über das Schicksal einiger Verbindungen der säurelöslichen Fraktion im Verlauf der Phosphatanreicherung erhalten wollten. Die etwas überraschende Feststellung. daß während dieses Vorganges eine Konzentrationsverminderung der polyphosphorylierten Nucleotide zu beobachten ist, was mit unseren seinerzeitigen Ergebnissen nicht leicht in Einklang zu bringen ist, veranlaßt uns, die Frage zu prüfen, inwieweit die Bedingungen der beiden Versuchsserien vergleichbar sind. Wir beschäftigen uns zur Zeit damit, den Einfluß der Extraktionsbedingungen auf die Extrahierbarkeit der einzelnen Phosphatfraktionen zu untersuchen und werden darüber in einer folgenden Mitteilung berichten.

Es besteht aber kein Zweifel darüber, daß das in den Extrakten meßbare Absinken der Konzentration der freien monophosphorylierten und polyphosphorylierten Nucleotide während der aeroben Phosphatanreicherung eine biologische Bedeutung hat, das heißt einem Geschehen innerhalb der Hefezelle während dieses Vorganges entspricht, welches wir auf Grund der vorliegenden Ergebnisse als ein Verschwinden der freien Nucleotide auffassen müssen. Für diese Erscheinung während der Phosphatanreicherung gibt es prinzipiell zwei Deutungsmöglichkeiten. Die erste, weitaus wahrscheinlichere ist, daß unter den Bedingungen der Phosphatresorption aus der Nährlösung eine Addition der freien Nucleotide an Zellbestandteile, die mit Perchlorsäure nicht extrahierbar sind, erfolgt, wobei ein Einbau in die Nucleinsäuren am naheliegendsten wäre. Die zweite, wohl eher auszuschließende Möglichkeit wäre, daß unter den genannten Bedingungen eine Veränderung der Nucleotide entweder durch Dephosphorylierung oder durch Überführung in Substanzen stattfindet, die nicht im betreffenden Bereich absorbieren und sich deshalb unserer Nachweismethode entziehen.

Der eine von uns *(O. G.)* dankt dem Theodor-Körner-Stiftungsfonds für die ihm gewährte großzügige Unterstützung.

Untersuchungen an Carboxymethylcellulose

I. Viskosität-Molekulargewichtsbeziehung in verschiedenen Lösungsmitteln

Von

J. Schurz, H. Streitzig und E. Wurz

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz und der Cellulosefabrik A. G. St. Michael, Leoben-Hinterberg

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 11. Juni 1956)

Die Konstanten der *Mark-Houwink*schen Gleichung für Carboxymethylcellulose in 2% NaCl und in 6% NaOH werden bestimmt. Die Moleküle verhalten sich in 2% NaCl wie ein Polyelektrolyt, in 6% NaOH wie frei durchströmte Knäuelmoleküle. Für Meßzwecke ist 6% NaOH das geeignetere Lösungsmittel.

Kürzlich hat *E. Wurz*[1] durch Eichung mittels osmometrischen Messungen die *Staudinger*-K_m-Konstante für CMC in 2% NaCl- und in 6% NaOH-Lösung bestimmt und damit eine technische DP-Bestimmung ermöglicht. Die Viskositätsmessungen erfolgten dabei im *Höppler*-Viskosimeter, und die Grenzviskositätszahl wurde aus diesen Werten nach der 8. Potenzformel von *Hess-Philippoff*[2] ermittelt. Nun erhob sich einerseits die Frage, ob bei den Viskositätsmessungen im Höppler einwandfrei der Bereich von η_0 (keine Strukturviskosität) erfaßt wird. Anderseits ist bekannt, daß die einfache *Staudinger*-Gleichung $[\eta] = K_m \cdot M$ nur für beschränkte Bereiche gilt, was auch in der genannten Arbeit in den verhältnismäßig starken Schwankungen der K_m-Werte seinen Ausdruck fand. So durfte erwartet werden, daß eine Auswertung der Messungen im Sinne der *Mark-Houwink*-Gleichung $[\eta] = K \cdot M^a$ einerseits eine genauere Molekulargewichtsbestimmung ermöglichen

[1] *E. Wurz*, Österr. Chem.-Ztg. **55**, 215 (1954).

[2] *K. Hess* und *W. Philippoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).

würde, anderseits durften durch eine solche Analyse auch weitere Aufschlüsse über den Lösungszustand erwartet werden.

Die Konstante K bezieht sich zunächst stets auf Molekulargewichte. Arbeitet man, wie z. B. in der vorliegenden Untersuchung, mit Polymerisationsgraden, so soll die entsprechende Konstante K_p heißen. Die *Mark-Houwink*-Gleichung lautet dann $[\eta] = K_p \cdot P^a$. K und K_p hängen zusammen nach: $K = K_p/m_D{}^a$, wobei m_D = Molekulargewicht der Grundeinheit des Cellulosederivates.

Experimentelles

Die wichtigsten Daten der Proben sind in Tabelle 1 zusammengestellt (vgl. [1]). Es handelt sich in allen Fällen um unfraktionierte CMC-Präparate, von einem Substitutionsgrad $s \sim 0{,}6$ (Mittelwert). Die Strukturviskositätsmessungen wurden in einem Mehrkugelviskosimeter nach *Schurz-Immergut*[3] durchgeführt, die Herstellung der Lösung erfolgte wie schon bei *E. Wurz* beschrieben[1]. Meßtemperatur war 25° C. Alle Daten sind auf die Konzentrationsangabe in g/ml bezogen. Die Konzentrationsangaben der Lösungsmittel sind bei NaCl Gewichtsprozent, bei NaOH Volumprozent.

Tabelle 1

M_p	s	$\bar{P}_{osm.}$	$[\eta]$ 2% NaCl	$[\eta]$ 6% NaOH
I	0,5	185	176	136
II	0,7	240	243	157
III	0,7	440	576	296
IV	0,5	500	572	362
V	0,95	520	469	300
VI	0,7	540	702	372
VII	1,0	765	846	494

Strukturviskosität

Strukturviskositätsmessungen wurden am Präparat III (DP 440, $c = 2$ g/l — 6% NaOH) durchgeführt, bei kleineren DP-Werten ist der Effekt naturgemäß ebenfalls kleiner. Die Resultate sind in Abb. 1 wiedergegeben, wo auch Kugelfallwerte eingezeichnet sind. Wie man sieht, liegen diese jenseits des durch die Messung erfaßten Bereiches, das heißt, daß unter den vorliegenden Verhältnissen im *Höppler*-Viskosimeter eine Schubspannung kleiner als 12 dyn/cm² (Geschwindigkeitsgefälle $< 695\ \text{sec}^{-1}$) herrscht. Diese Werte dürften klein genug sein, um η_0 zu erfassen. Der in der Abb. 1 strichliert eingezeichnete weitere Anstieg ist geschätzt, er würde bei der Schubspannung O auf die Kugelfallwerte führen. Auf alle Fälle dürfen wir daher annehmen, daß wir im Höppler das η_0 erfassen.

[3] *J. Schurz* und *E. H. Immergut*, J. Polymer Sci. 9, 279 (1952).

Man muß beim *Höppler*-Viskosimeter einen solchen Umweg zur Bestimmung der rheologischen Grundgrößen τ und D wählen, da eine Berechnung auch nur näherungsweise nicht möglich ist. Man kann eine solche durchführen, wenn im Kugelfallversuch der Fallrohrradius genügend größer ist als der Fallkugelradius[4], aber diese Bedingung ist im Höppler

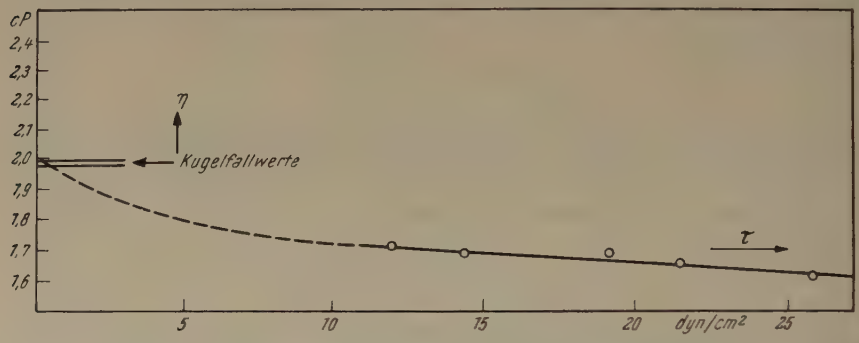


Abb. 1. Die absolute Viskosität in cP einer Lösung von 2 g/l Carboxymethylcellulose ($\bar{P}_{osm}$ = 440) in 6% NaOH in Abhängigkeit von der Schubspannung

in keiner Weise erfüllt, außerdem gleitet die Kugel an der Fallrohrwand und führt noch eine Drehbewegung aus. Eine Berechnung erscheint daher zur Zeit kaum möglich und unsere Bestimmung dürfte der erste Versuch sein, die Schubspannung im *Höppler*-Viskosimeter experimentell abzuschätzen.

Die Viskositäts-Polymerisationsgrad-Beziehung

Trägt man die Meßwerte von *E. Wurz* in doppelt logarithmischer Darstellung auf (Abszisse: Polymerisationsgrade, Ordinate: Grenzviskositätszahlen), so sieht man sofort, daß man durch die Punkte in beiden Fällen recht gut eine Gerade legen kann. Abb. 2 zeigt dies für die 2% NaCl als Lösungsmittel, Abb. 3 für die 6% NaOH als Lösungsmittel. Punkt V fällt in beiden Fällen heraus, was sich leicht aus seinem abweichenden Substitutionsgrad (0,95) erklärt. Ferner fällt auf, daß bei der NaCl-Lösung auch noch weitere Punkte, deren Substitutionsgrad vom mittleren ($\sim$ 0,6) abweicht, nicht auf der Geraden liegen, während dies bei der NaOH-Lösung nicht der Fall ist. Wir kommen also zum recht wichtigen Schluß, daß die Viskositätszahlen bei der NaOH-Lösung wesentlich weniger vom Substitutionsgrad beeinflußt werden als bei der NaCl-Lösung.

Grundsätzlich ist es nun möglich, aus den Kurven der Abb. 2 und 3 die Konstanten K_p und a der *Mark-Houwink*schen Gleichung zu be-

[4] *J. Schurz* und *R. Bartunek*, Das Papier **10**, 97 (1956).

stimmen. Die Steigung der Geraden gibt direkt a, und K_p kann man sich aus einem beliebigen Ordinatenabschnitt berechnen. Liest man z. B. den Ordinatenabschnitt bei $M = 1000$ ab, so errechnet sich K_p nach $\lg K_p = \lg [\eta] - 3\,a$.

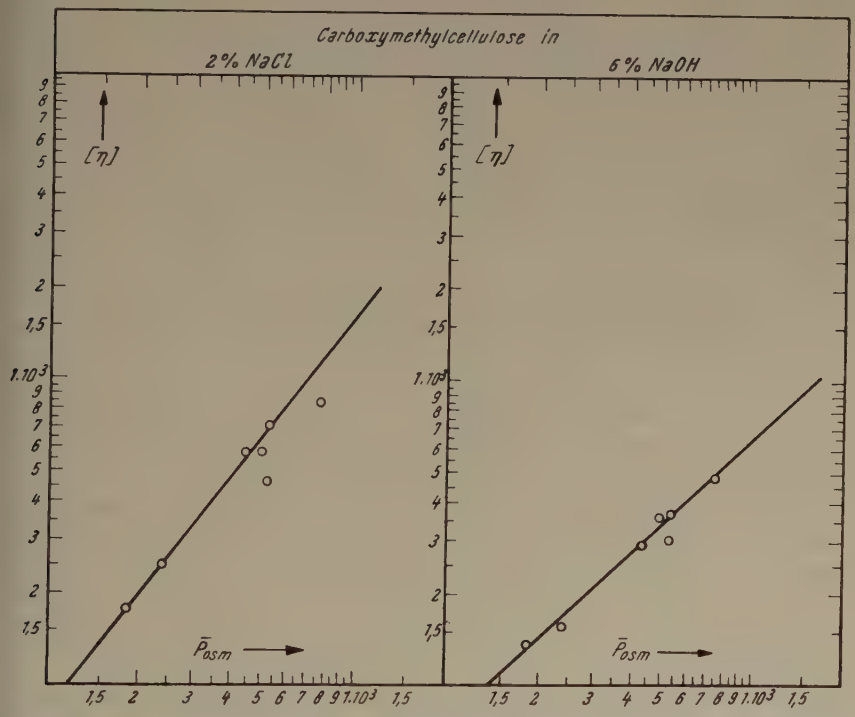


Abb. 2. Die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ als Funktion des Polymerisationsgrades $\bar{P}_{osm}$ in doppelt logarithmischer Darstellung in 2% NaCl-Lösung

Abb. 3. Die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ als Funktion des Polymerisationsgrades $\bar{P}_{osm}$ in doppelt logarithmischer Darstellung in 6% NaOH-Lösung

Wesentlich genauere Werte für die Konstanten erhält man allerdings, wenn man sie nach der Ausgleichsrechnung bestimmt. Dazu gleichen wir die experimentell ermittelten Punkte durch die Gerade $y = b + a \cdot x$ aus, wobei $y = \lg [\eta]$ und $x = \lg P$. Dann sind die Abweichungen v_i gegeben als:

$$v_i = y_i - (a \cdot x_i + b).$$

Nach dem *Gauß*schen Prinzip soll die Quadratsumme dieser Abweichungen ein Minimum werden, also:

$$\Sigma\,(a \cdot x_i + b - y_i)^2 = Q\,(a, b) = \text{Min!}$$

Wir differenzieren die obige Funktion partiell nach a und b und erhalten somit die zwei Bestimmungsgleichungen für a und b:

$$a\,\Sigma\,x^2 + b\,\Sigma\,x - \Sigma\,x\,y = 0,$$

$$a\,\Sigma\,x + n\,b - \Sigma\,y = 0,$$

wobei $a = a$ und $b = K_p$.

Wir haben die Konstanten nach verschiedenen Methoden ermittelt und erhielten als beste Werte für die *Mark-Houwink*-Gleichung

$$[\eta] = K_p \cdot \bar{P}^a_{\text{osm}}$$

folgende Zahlen:

1. Lösung in 6% NaOH (Punkt V nicht mitverwendet), c in g/ml:

$$K_p = 1{,}05, \quad a = 0{,}93.$$

2. Lösung in 2% NaCl (ohne Punkt V und VII), c in g/ml:

$$K_p = 2{,}25 \cdot 10^{-1}, \quad a = 1{,}28.$$

Daraus ergibt sich unter Annahme eines mittleren Substitutionsgrades von $s = 0{,}6$ ($m_D = 210$) für die auf das Molekulargewicht bezogenen K-Werte:

$$6\%\ \text{NaOH}: K = 7{,}3 \cdot 10^{-3}; \quad 2\%\ \text{NaCl}: K = 2{,}33 \cdot 10^{-4}.$$

Diskussion

Diese Befunde sind sehr interessant. Wir werden sie im Lichte der bestehenden Erfahrung wohl so interpretieren dürfen, daß der Carboxymethylcellulose im Lösungsmittel 2% NaCl das Verhalten eines ausgesprochenen Polyelektrolyten zukommt (denn bei solchen findet man a-Werte zwischen 1 und 1,5), es handelt sich also um recht steife und wenig verknäuelte Moleküle. Als versteifende Kraft wird die elektrostatische Abstoßung der Ladungen entlang der Kette wirken, das heißt, die einzelnen Ladungen werden von einer elektrischen Doppelschicht, einem Zeta-Potential umgeben sein. Im Lösungsmittel 6% NaOH ist die Lage nun ganz anders. Der a-Wert von 0,93 entspricht durchaus dem frei durchströmten Knäuelmolekül, wie es z. B. auch bei den übrigen Cellulosederivaten meist realisiert ist. Das heißt, wir haben es hier mit relativ wenig verknäuelten, aber auf jeden Fall mit typischen Knäuelmolekülen zu tun. Übrigens sieht man dies auch schon, wenn man die Grenzviskositätszahlen selbst betrachtet; für einen bestimmten Polymerisationsgrad ist diese in der NaCl-Lösung wesentlich größer als in der NaOH-Lösung, was eindeutig darauf hinweist, daß die Moleküle in der NaOH-Lösung viel verknäuelter sind. Faßt man die Grenzviskositätszahl entsprechend der üblichen Ansicht als das hydrodynamisch wirksame Volumen der Gewichtseinheit des Gelösten auf, so können wir also sagen, daß dieses für Carboxymethylcellulose in der NaCl-Lösung 1,3- bis 1,9mal größer ist als in der NaOH-Lösung.

Diese Unterschiede in den beiden Lösungsmitteln kann man sich gewiß so entstanden denken, daß der starke Elektrolyt NaOH zufolge seiner hohen Konzentration die Ketten elektrostatisch entkoppelt, indem er die Ladungen gewissermaßen „abschirmt", er baut das Zeta-Potential

zwischen den einzelnen Ladungsträgern ab und eliminiert bzw. reduziert so die elektrostatische Versteifungstendenz. Es paßt auch ausgezeichnet in dieses Bild, daß die NaCl-Lösung in ihrem Viskositätsverhalten viel empfindlicher auf Änderungen des Substitutionsgrades anspricht als die NaOH-Lösung, denn der Substitutionsgrad bestimmt die Zahl der elektrischen Ladungen pro Kette und damit das Ausmaß der Versteifung; wenn diese Ladungen (wie im Falle der NaOH-Lösung) abgeschirmt sind, so wird dieser Einfluß naturgemäß viel geringer sein.

Zuletzt soll noch darauf hingewiesen werden, daß nach diesen Befunden 6% NaOH als das günstigere Lösungsmittel für Untersuchungen an Carboxymethylcellulose anzusprechen ist als 2% NaCl, welche Erkenntnis insbesondere für den Praktiker von einigem Wert sein dürfte.

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung sagen wir unseren verbindlichsten Dank für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Heteroarylierungen mit quartärsubstituierten Pyrimidinsalzen[1]

Cyanopyrimidine, Pyrimidincarbonsäuren und deren Derivate

Von

W. Klötzer

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingelangt am 26. Mai 1956)

Durch Umsatz von 2- und 4-quartärsubstituierten Pyrimidinsalzen mit Kaliumcyanid werden neue Cyanopyrimidine erhalten. Die Umwandlung dieser Cyanoverbindungen in Carbonamide, Thiocarbonamide, Carbonsäuren, Ester und Ketone wird beschrieben. Durch Umlagerung von 2,6-Dimethoxy-4-cyano-pyrimidin und nachfolgende Verseifung wird das N,N-Dimethylorotsäureamid erhalten.

In einer vorhergehenden Mitteilung[2] wurde von uns über die Heteroarylierung des in anionischer Form (als Alkalisalz) vorliegenden Aminobenzolsulfonamid mit Pyrimidylresten berichtet. Die dazu verwendeten Salze von quartärsubstituierten Pyrimidinen sollten, dem in der genannten

$$R^{(-)} + CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{N}}}}{-}Pyrimidin \rightarrow R{-}Pyrimidin + (CH_3)_3N$$

Mitteilung beschriebenen Heteroarylierungsprinzip folgend, auch geeignet sein, mit Alkalisalzen der Blausäure (Cyanidion) in gleicher Weise unter Bildung von cyansubstituierten Pyrimidinen in Reaktion zu treten.

---

[1] Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* verdanke ich Anregungen und wertvolle Diskussionen zu dieser Arbeit. Die Arbeit wurde von den Österr. Stickstoffwerken, Linz, in dankenswerter Weise gefördert. Teile dieser Veröffentlichung sind Gegenstand einer österr. Patentanmeldung (A 342554 vom 18. 6. 1954).

[2] Mh. Chem. 87, 136 (1956).

Die in diesem Falle erfolgende Heteroarylierung eines Kohlenstoffatoms (zum Unterschied von der Heteroarylierung des N_1-Stickstoffatoms bei Sulfonamiden) erfolgt tatsächlich mit guter Ausbeute.

Die beste Ausführungsform für die Herstellung der neuen Cyanopyrimidine besteht in einem Umsatz von quartärsubstituiertem Pyrimidinsalz mit überschüssigem Kaliumcyanid in Lösung von Acetamid und Benzol oder Acetamid allein als Lösungsvermittler bei zirka 80 bis 90°. Der Ablauf der Reaktion kann am entweichenden Trimethylamin verfolgt werden (Vers. 1, 2, 3).

Auf diese Weise wurde aus 2-Trimethylammonium-4,6-dimethylpyrimidinchlorid[3] das 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidin (I) (Vers. 1), aus 4-Trimethylammonium-2,6-dimethyl-pyrimidinchlorid[3] das 4-Cyano-2,6-dimethyl-pyrimidin (II) (Vers. 2) und aus 4-Trimethylammonium-2,6-dimethoxy-pyrimidinchlorid[3] das 4-Cyano-2,6-dimethoxy-pyrimidin (III) (Vers. 3) gewonnen.

Das Cyanopyrimidin (III) wurde außerdem noch durch Eintragen von 4-Trimethylammonium-2,6-dimethoxy-pyrimidinchlorid in eine konz. wäßrige Kaliumcyanidlösung und Stehenlassen bei 20° in schlechterer Ausbeute gewonnen (Vers. 3a). Umsetzungen der obengenannten Quartärsalze mit Kaliumcyanid bei 60° in Methanol oder Wasser führten zu vollständiger Verharzung des Ansatzes.

Zahlreiche Versuche, diese neuen Cyanopyrimidine aus den dazugehörigen Chlorpyrimidinen durch Austausch des Halogens gegen den Cyanrest zu gewinnen (z. B. mit Kaliumcyanid in Acetamidschmelze oder in alkohol. Lösung bzw. mit Kupfer(I)-cyanid in Chinolin) blieben erfolglos. So konnte unter milden Reaktionsbedingungen meist das Startmaterial regeneriert werden, während eine Verschärfung der Bedingungen stets zu vollständiger Verharzung führte.

Die neuen Nitrile (I, II, III) sind charakteristisch (amidartig) riechende, ziemlich flüchtige, im Vak. destillierbare Verbindungen, welche in organischen Solventien leicht und in warmem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Bemerkenswert ist ihre abnorm leichte Verseifbarkeit. So wurde schon durch Erhitzen der entsprechenden Cyanopyrimidine mit Wasser (und etwas Ammoniak) das 2-Carbonamido-4,6-dimethyl-pyrimidin (IV) (Vers. 4), das 4-Carbonamido-2,6-dimethyl-pyrimidin (V) (Vers. 6) und das 4-Carbonamido-2,6-dimethoxy-pyrimidin (VI) (Vers. 7) in guter Ausbeute erhalten. Die Amide (IV, V, VI) sind in Wasser ziemlich leicht löslich, während sie von Äther und Benzol nur sehr schwer gelöst werden. Beim Erwärmen der Amide mit verd. Natronlauge tritt Ammoniakentwicklung auf (Bildung der Alkalisalze der Carbonsäuren, siehe unten), während die saure Hydrolyse im Falle des 2-Carbonamido-

[3] Mh. Chem. 87, 131 (1956).

4,6-dimethyl-pyrimidin unter Decarboxylierung zum 4,6-Dimethyl-pyrimidin[4] (XV) führt (Vers. 5).

Die Cyanopyrimidine (I, II, III) wurden außerdem durch die mit bemerkenswerter Leichtigkeit vor sich gehende Anlagerung von Schwefelwasserstoff (in Gegenwart von katalyt. Mengen Diäthylamin) in die entsprechenden, gelb gefärbten Thiocarbonamide (VII, VIII, IX) verwandelt (Vers. 8, 9, 10).

Die alkalische Hydrolyse der neuen Cyanoverbindungen (I, II, III) mit der berechneten Menge verd. Natronlauge führt unter Ammoniakentwicklung zu den entsprechenden Carboxypyrimidinen, und zwar zur 4,6-Dimethyl-pyrimidin-carbonsäure-(2)[5] (X) (Vers. 11), zur 2,6-Dimethyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) (XII) (Vers. 12) und zur 2,6-Dimethoxy-pyrimidin-carbonsäure-(4) (XIII) (Vers. 13). Die Carbonsäuren reagieren in wäßriger Lösung stark sauer (kongosauer) und decarboxylieren bei ihrem Zersetzungspunkt (Vers. 11).

Beim Umsatz des Cyanopyrimidins (I) mit 1 Mol Wasser in Gegenwart von methylalkohol. Salzsäure konnte der entsprechende 4,6-Dimethyl-pyrimidin-carbonsäuremethylester-(1) (XI) (Vers. 14) erhalten werden. Trotz der relativ milden Bedingungen dieser Reaktion tritt aber bereits Decarboxylierung der wohl intermediär gebildeten Carbonsäure (X) zum 4,6-Dimethylpyrimidin (XV) in größerem Ausmaß ein.

Durch Umsatz des 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidins (I) mit Phenylmagnesiumbromid konnte die allerdings mit schlechter Ausbeute erfolgende Darstellung eines Pyrimidylketons (Phenylpyrimidylketon, XIV) gezeigt werden (Vers. 15).

Dimethylorotsäureamid

Das 4-Cyano-2,6-dimethoxy-pyrimidin (III) wurde in Gegenwart von überschüss. Methyljodid bei 120° in das vermutliche 1,3-Dimethyl-2,6-dioxo-4-cyano-tetrahydro-pyrimidin umgelagert. (Eine entsprechende Umlagerung wurde bereits am 4-Chlor-2,6-dimethoxy-pyrimidin[6] ausgeführt.) Das nicht analysierte Umlagerungsprodukt wird durch Verseifung mit Wasser in das zu (VI) isomere 1,3-Dimethyl-2,6-dioxo-4-carbonamido-tetrahydro-pyrimidin (XVI) (Dimethylorotsäureamid) übergeführt (Vers. 16).

Umsetzungen von Quartärsalzen, allerdings anderer Struktur, mit Alkalicyaniden wurden bereits vielfach, allerdings mit wechselndem Erfolg, ausgeführt[7, 8].

---

[4] *S. Gabriel* und *J. Colman*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1531 (1899).
[5] *S. Gabriel* und *J. Colman*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1532 (1899).
[6] *H. J. Fischer* und *T. B. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 727 (1932).
[7] *J. H. Brewster* und *E. L. Eliel*, Carbon-Carbon Alkylations with Amines and Ammonium Salts. Org. React. **7**, S. 99. J. Wiley. 1953.

Die unseres Ermessens naheliegendste Hypothese für das auffallend leichte Eintreten der Reaktion zwischen quartärem Pyrimidinsalz und Alkalicyanid (und auch Sulfanilamidnatrium[2]) besteht darin, daß infolge der Elektronenavidität der Kernstickstoffatome des Pyrimidylrestes relativ starke Positivierung der Kern-C-Atome 2 und 4 bzw. 6 anzunehmen ist. Befindet sich an den genannten Stellen des Pyrimidinkernes eine stark elektronenaffine (positiv geladene) Trimethylammoniumgruppierung, so wird die Bindung von diesem Substituenten zum entsprechenden Kern-C-Atom (2 bzw. 4) derart geschwächt, daß nucleophile Verdrängungsreaktionen mit stark nucleophilen Anionen[9] möglich werden, um so mehr, als das entstehende flüchtige Trimethylamin für eine günstige Gleichgewichtsverschiebung sorgt.

Wird der stark elektronenavide Pyrimidinkern im Quartärsalz durch den Phenylrest ersetzt, so tritt, wie der Umsatz von Phenyltrimethylammoniumchlorid mit Kaliumcyanid in Acetamid zeigt, keine der Bildung von Pyrimidinnitril vergleichbare Reaktion zu Benzonitril ein (Vers. 17).

Befindet sich an den genannten Stellungen (2 oder 4 bzw. 6) des Pyrimidinrestes ein weniger elektronenaffiner Substituent, wie z. B. Chlor, so ist die Reaktivität dieser C—Cl-Bindung zu gering, um unter *ähnlichen* milden Reaktionsbedingungen, wie sie bei Anwesenheit einer quartären Ammoniumgruppe als Substituent genügen, einen Umsatz mit Cyanidion zu erzielen.

Die oben beschriebene Reaktionsfreudigkeit der möglicherweise unter *schärferen* Reaktionsbedingungen wohl entstehenden Cyanopyrimidine könnte als Erklärung für das mehrfach beobachtete Versagen der Reaktion zwischen Chlorpyrimidin und Alkalicyanid herangezogen werden.

Die abnormal große Reaktivität (leichte Verseifbarkeit und Additionsfähigkeit) der Nitrile (I, II, III) dürfte von einer vom Pyrimidinkern ausgehenden, durch elektromeren Elektronenabzug bedingten starken Polarisierung der Cyangruppe (Positivierung des Cyan-C-Atoms) hervorgerufen werden.

Die leichte Decarboxylierbarkeit der Carbonsäuren entspricht den Beobachtungen an 2-substituierten Pyridin- bzw. Chinolincarbonsäuren. Sie wird als „Decarboxylierung erster Art“[10] auf die elektronische Verarmung des C_2- bzw. C_4-Atoms zurückgeführt und fügt sich somit in den Rahmen der oben geäußerten Vorstellungen.

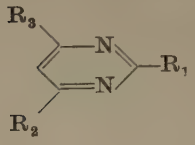
---

[8] *H. Hellmann, G. Hallmann* und *F. Lingens*, Chem. Ber. **86**, 1347 (1953). — *H. Hellmann, J. Löschmann* und *F. Lingens*, ibid. **87**, 1690 (1954).

[9] Vgl. die folgende Mitteilung.

[10] *H. Schenkel* und *A. Klein*, Helv. Chim. Acta **28**, 1211 (1945). — Vgl. auch *H. Henecka, Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, Bd. VIII, S. 484.

Formelübersicht



Cyanopyrimidine:

(I) $R_1 = CN$; R_2, $R_3 = CH_3$
(II) $R_2 = CN$; R_1, $R_3 = CH_3$
(III) $R_2 = CN$; R_1, $R_3 = OCH_3$

Carbonamidopyrimidine:

(IV) $R_1 = CONH_2$; R_2, $R_3 = CH_3$
(V) $R_2 = CONH_2$; R_1, $R_3 = CH_3$
(VI) $R_2 = CONH_2$; R_1, $R_3 = OCH_3$

Thiocarbonamidopyrimidine:

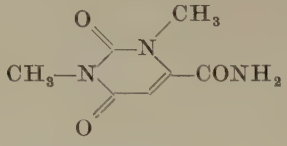
(VII) $R_1 = CSNH_2$; R_2, $R_3 = CH_3$
(VIII) $R_2 = CSNH_2$; R_1, $R_3 = CH_3$
(IX) $R_2 = CSNH_2$; R_1, $R_3 = OCH_3$

Pyrimidincarbonsäuren und Ester:

(X) $R_1 = COOH$; R_2, $R_3 = CH_3$
(XI) $R_1 = COOCH_3$; R_2, $R_3 = CH_3$
(XII) $R_2 = COOH$; R_1, $R_3 = CH_3$
(XIII) $R_2 = COOH$; R_1, $R_3 = OCH_3$

(XIV) $R_1 = -C(=O)-C_6H_5$; R_2, $R_3 = CH_3$

(XV) $R_1 = H$; R_2, $R_3 = CH_3$

(XVI) 

Experimenteller Teil

Versuch 1 (I): 20 g reines, trock. Kaliumcyanid werden mit 35 g reinem Acetamid auf zirka 130° erhitzt und die entstandene (nicht homogene) Schmelze nach dem Abkühlen auf 80 bis 90° mit 20 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid[3] in mehreren Portionen versetzt. Dabei tritt starke Trimethylaminentwicklung auf. Nach der Zugabe des gesamten Quartärsalzes wird noch bis zum Aufhören der sichtbaren Gasentwicklung auf zirka 80 bis 90° weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die erstarrte Schmelze zerrieben und im Scheidetrichter mit 100 ccm Wasser und 100 ccm Äther behandelt, wobei fast alles in Lösung geht. Die wäßr. Lösung wird nochmals mit Äther ausgezogen und die vereinigten äther. Lösungen mit 3 × 20 ccm kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 12 g (90% d. Th.) öliges 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidin (I), welches beim Abkühlen bald kristallisiert (Schmp. 70 bis 85°). Durch Umlösen aus Petroläther erhält man 9,5 g reine Verbindung

(Schmp. 85°[11]). Zur Analyse wird aus Wasser umkristallisiert (Schmp. unverändert 85°).

$C_7H_7N_3$ (133,15). Ber. N 31,56. Gef. N 31,55.

Auch die in Vers. 3 beschriebene Variante der Reaktion ergibt ausgezeichnete Ausbeuten (90%) an diesem Cyanopyrimidin.

Versuch 2 (II): 7,0 g Kaliumcyanid und 11 g Acetamid werden in der im Vers. 1 angegebenen Weise mit 7,2 g 4-Trimethylammonium-2,6-dimethylpyrimidinchlorid[3] zur Reaktion gebracht. Nach dem Zerreiben der erstarrten dunkelroten Schmelze wird diese in der angegebenen Weise zwischen 50 ccm Äther und 30 ccm Wasser verteilt und die wäßr. Lösung 3mal mit je 20 ccm Äther nachgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen werden 2mal mit je 10 ccm Eiswasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleiben 3,7 g Öl (77% d. Th.), welches bald kristallisiert. Aus Petroläther umgelöst, schmilzt das so erhaltene 4-Cyano-2,6-dimethyl-pyrimidin (II) bei 50 bis 52°.

Zur Analyse wird noch 2mal aus Petroläther umgelöst (Schmp. 54 bis 55°).

$C_7H_7N_3$ (133,15). Ber. N 31,56. Gef. N 30,89.

Das Nitril (II) ist im Gegensatz zu (I) in Wasser ziemlich leicht löslich.

Versuch 3 (III): 8 g Acetamid, 5 g reines Kaliumcyanid und 5 g 4-Trimethyl-ammonium-2,6-dimethoxy-pyrimidinchlorid[3] werden gut vermischt und in einer Rückflußapparatur mit Rührer mit 50 ccm Benzol bedeckt. Dann wird unter gutem Rühren 2 Stdn. am Wasserbad rückflußerhitzt. Es bildet sich unter Trimethylaminentwicklung eine halbflüssige rötliche Schicht unter der benzol. Phase. Nach dem Abkühlen wird dekantiert. Der feste Rückstand wird mit zusätzlichen 20 ccm Benzol verrieben und die vereinigten, leicht gelb gefärbten Benzollösungen 2mal mit 20 ccm Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert (Normaldruck). Der Rückstand erstarrt sofort beim Abkühlen (Schmp. 95 bis 100°). Rohausbeute an schwach gefärbtem 4-Cyano-2,6-dimethoxy-pyrimidin (III) 3,1 g (88% d. Th., Schmp. 100 bis 103°).

Die Verbindung wird zur Reinigung in 20 ccm heißem Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim nachfolgenden Versetzen mit 100 ccm Wasser erhält man reinweiße Nadeln vom Schmp. 106 bis 108°.

$C_7H_7O_2N_3$ (165,15). Ber. C 50,90, H 4,27, N 25,44, OCH_3 37,58.
Gef. C 50,80, H 4,38, N 25,57, OCH_3 37,34.

Versuch 3a (III): 5 g Kaliumcyanid werden zu einer Lösung von 2 g 4-Trimethylammonium-2,6-dimethoxy-pyrimidinchlorid[3] in 5 ccm Wasser gegeben und 14 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Die zunächst farblose Mischung verfärbt sich langsam über violett nach dunkelbraun. Nach der angegebenen Zeit wird filtriert und mit 15 ccm kaltem Wasser gewaschen. Der blaugefärbte Rückstand (0,75 g, Schmp. 105°) wird wie oben angegeben umgelöst. Man erhält 0,7 g (50% d. Th.) (III) vom Schmp. 106 bis 108° (identifiziert).

Versuch 4 (IV): 1,0 g 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidin wird mit 10 ccm Wasser und 0,3 ccm konz. Ammoniak am siedenden Wasserbad 3 Stdn.

[11] Alle Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* ausgeführt und sind korrigiert.

erhitzt. Nach dieser Zeit ist bis auf geringe Reste alles in Lösung. Der erkaltete Ansatz wird filtriert (als unlöslicher Rückstand bleiben 0,08 g einer nicht ident. Verbindung vom Zersp. 340°) und im Vak. bei 40 bis 60° zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird mit 2 × 10 ccm Äther digeriert. Die Ätherlösung hinterläßt noch 0,15 g Startmaterial (I). Der ätherunlösliche Rückstand (0,85 g, Schmp. 175 bis 183°, 75% d. Th.) stellt das gewünschte 2-Carbonamido-4,6-dimethyl-pyrimidin (IV) vor. Zur Reinigung wird das Rohprodukt am besten mit Benzol im Extraktionsapparat behandelt. Dabei kristallisiert das reine Amid bereits in der Hitze aus dem benzol. Extrakt. Das Analysenprodukt (2mal aus Benzol umgelöst) schmilzt bei 190 bis 191°.

$C_7H_9ON_3$ (151,16). Ber. N 27,80. Gef. N 27,86.

Die Verbindung ist in Wasser von 20° zu ~ 20% löslich. Auch die Löslichkeit in Alkohol ist gut. Schwer löslich ist die Verbindung in Äther und kaltem Benzol. Durch Behandeln mit siedendem Xylol geht sie unter Wasserabspaltung in das Nitril (I) (Startmaterial) über. Sie reagiert neutral und gibt beim Erwärmen mit NaOH Ammoniakentwicklung.

Versuch 5 (XV): 0,5 g Carbonamid (IV) werden mit 10 ccm 5 n HCl 15 Min. zum Sieden erhitzt. Dabei kann starke CO_2-Entwicklung nachgewiesen werden. Nach dem Abkühlen wird 3mal mit Essigester extrahiert. (Der Essigester hinterläßt sehr wenig nicht identifizierbaren Rückstand.) Die salzsaure Lösung wird mit konz. Ammoniak alkalisiert und 2mal ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt 0,2 g eines Öles [4,6-Dimethylpyrimidin (XV)], welches mit alkohol. Pikrinsäurelösung ein bei 142° schmelzendes Pikrat gibt. Das Pikrat wurde mit dem wie beschrieben[4] hergestellten identifiziert.

Versuch 6 (V): 1,0 g 4-Cyano-2,6-dimethyl-pyrimidin (II) wird mit 4 ccm Wasser, enthaltend 1 Tropfen konz. Ammoniak, 5 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wird im Vak. der Trockenrest hergestellt und dieser mit 20 ccm Äther digeriert. Es hinterbleiben 0,8 g 4-Carbonamido-2,6-dimethyl-pyrimidin (V) vom Schmp. 175 bis 182° (70% d. Th.).

Zur Analyse wird 2mal aus Wasser umkristallisiert (Schmp. 185°).

$C_7H_9ON_3$ (151,16). Ber. N 27,80. Gef. N 27,97.

Die Verbindung reagiert neutral und gibt beim leichten Erwärmen mit verd. NaOH Ammoniakentwicklung. Sie ist in Wasser schwerer löslich als das isomere Carbonamid (IV) und ebenfalls fast unlöslich in Äther.

Versuch 7 (VI): 0,5 g 4-Cyano-2,6-dimethoxy-pyrimidin (III) und 5 ccm Wasser, enthaltend 2 Tropfen konz. Ammoniak, werden 14 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird die entstandene Lösung im Vak. zur Trockene eingeengt und die zurückbleibenden Kristalle mit 10 ccm Äther digeriert. Es hinterbleibt als unlöslicher Rückstand das gewünschte 4-Carbonamido-2,6-dimethoxy-pyrimidin (VI) (Schmp. 175 bis 183°, 0,4 g, 70% d. Th.).

Zur Analyse wird aus Wasser umgelöst (Schmp. 186°).

$C_7H_9O_3N_3$ (183,16). Ber. N 22,94. Gef. N 22,85.

Die Verbindung (VI) ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und zeigt ähnliche Eigenschaften wie (IV) und (V).

Versuch 8 (VII): Die Lösung von 2,66 g 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidin in 25 ccm Äther wird nach Zusatz von 2 Tropfen Diäthylamin mit H_2S bei 0° gesättigt und in einem Druckgefäß 48 Stdn. bei 20 bis 25° aufbewahrt. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle des gewünschten 2-Thiocarbonamido-4,6-dimethyl-pyrimidins (VII) werden durch Filtration isoliert. Die äther. Mutterlauge ergibt nach dem Abdampfen eine zusätzliche geringe Menge dieser Verbindung. Die Ausbeute beträgt 3,2 g, das sind 95% d. Th. Schmp. 178 bis 180°.

Zur Analyse wird 2mal aus Wasser umgelöst (Schmp. 180°).

$C_7H_9N_3S$ (167,22). Ber. S 19,17. Gef. S 19,01.

Versuch 9 (VIII): Die Lösung von 2,66 g 4-Cyano-2,6-dimethyl-pyrimidin in 25 ccm Äther wird nach Zusatz von 2 Tropfen Diäthylamin mit H_2S bei 0° gesättigt und in einem Druckgefäß 48 Stdn. bei 20 bis 25° aufbewahrt. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle des gewünschten 4-Thiocarbonamido-2,6-dimethyl-pyrimidins (VIII) werden durch Filtration isoliert. Die äther. Mutterlauge ergibt nach dem Abdampfen eine zusätzliche geringe Menge dieser Verbindung. Die Ausbeute beträgt 3,1 g, das sind 92% d. Th. Schmp. 157° (aus Wasser).

Zur Analyse wird aus Wasser umkristallisiert.

$C_7H_9N_3S$ (167,22). Ber. S 19,17. Gef. S 18,97.

Versuch 10 (IX): Eine äther. Lösung von 1,65 g 4-Cyano-2,6-dimethoxy-pyrimidin wird nach Versetzen mit 1 Tropfen Diäthylamin bei 0° mit H_2S gesättigt. Nach 48stünd. Aufbewahren in einem Druckgefäß bei 20 bis 25° werden die ausgeschiedenen gelben Kristalle isoliert. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch eine zusätzliche Menge. Die Ausbeute an 4-Thiocarbonamido-2,6-dimethoxy-pyrimidin (IX) beträgt 1,8 g, das sind 90% d. Th.

Zur Analyse wird aus Wasser umgelöst, Schmp. 149°.

$C_7H_9O_2N_3S$ (199,22). Ber. S 16,09. Gef. S 16,07.

Versuch 11 (X): 0,65 g 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidin werden mit 5,5 ccm 1 n NaOH 1 Std. auf 60° erwärmt (NH_3-Entwicklung). Nach dieser Zeit wird bei 30 bis 40° ungefähr die Hälfte des Wassers im Vak. abdestilliert und mit 0,5 ccm konz. Salzsäure kongosaure Reaktion eingestellt. Beim Kühlen auf 0° kristallisieren 0,5 g 4,6-Dimethyl-pyrimidin-carbonsäure-(2) (X) (Zersp. 145 bis 146°, 75% d. Th.).

Diese Carbonsäure erwies sich nach Mischprobe als ident mit der nach *Gabriel*[5] dargestellten. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und reagiert kongosauer. Beim Erhitzen einer Substanzprobe auf zirka 160° entweicht CO_2 (nachgewiesen). Das zurückbleibende helle Öl gibt mit alkohol. Pikrinsäure das bereits in Vers. 5 beschriebene Pikrat des 4,6-Dimethylpyrimidins (XV).

Versuch 12 (XII): In gleicher Weise wie in Vers. 11 ergaben 0,65 g 4-Cyano-2,6-dimethyl-pyrimidin (II) 0,3 g (45% d. Th.) 2,6-Dimethyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) (XII) vom Zersp. 198 bis 200°. Das aus Wasser umgelöste Analysenprodukt enthält nach den gefundenen Werten 1 Mol Kristallwasser und reagiert kongosauer.

$C_7H_8O_2N_2 \cdot H_2O$ (152,15). Ber. N 18,41. Gef. N 18,26.

Versuch 13 (XIII): 0,8 g 4-Cyano-2,6-dimethoxy-pyrimidin werden mit 5,5 ccm 1 n NaOH 1 Std. auf 70° erhitzt, die entstandene Lösung mit 0,5 ccm konz. Salzsäure angesäuert und die bei 0° ausgeschiedenen Kristalle isoliert. Man erhält so (0,35 g, 42% d. Th.) 2,6-Dimethoxy-pyrimidin-carbonsäure-(4) (XIII) vom Zersp. 160 bis 164°. Durch Umlösen aus Wasser erhöht sich der Zersp. der 1 Mol Kristallwasser enthaltenden Verbindung auf 165°.

$C_7H_8O_4N_2 \cdot H_2O$ (184,15). Ber. N 13,86. Gef. N 14,04.

Versuch 14 (XI): 4 g 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidin (I) werden in 15 ccm absol. Methanol, enthaltend 0,5 g Wasser, unter Feuchtigkeitsausschluß mit HCl-Gas gesättigt. Der Ansatz wird sodann 2 Stdn. rückflußerhitzt. Dann wird der Methylalkohol bei 30 bis 40° im Vak. abgezogen, der Rückstand mit Äther (zirka 20 ccm) überschichtet und festes Natriumbicarbonat bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung zugegeben. Die Ätherlösung wird abdekantiert und die zurückbleibende halbfeste Masse noch 3mal mit je 10 ccm Äther ausgezogen. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt 3,0 g eines Öles, welches im Vak. rektifiziert wird. Die 1. Fraktion (50°/11 mm Hg, 1,5 g) gibt mit alkohol. Pikrinsäurelösung ein bei 140° schmelzendes Pikrat, welches mit dem Pikrat des 4,6-Dimethylpyrimidins (XV), Schmp. 142° (Vers. 5) durch Mischprobe identifiziert wurde. Die 2. Fraktion (142°/11 mm Hg, 0,7 g) stellt das gewünschte 2-Carbomethoxy-4,6-dimethyl-pyrimidin (XI) vor.

Zur Analyse wurde es der Kugelrohrdestillation unterzogen.

$C_8H_{10}O_2N_2$ (166,17). Ber. OCH_3 18,67. Gef. OCH_3 18,43.

Die Verbindung (XI) wird durch Eindampfen mit verd. Ammoniak in das 2-Carbonamido-4,6-dimethyl-pyrimidin (IV, Vers. 4) übergeführt (identifiziert durch Mischprobe).

Versuch 15 (XIV): Zu einer äther. Phenylmagnesiumbromidlösung, bereitet aus 1,6 g Brombenzol, 0,24 g Mg und 10 ccm Äther, werden unter Kühlen und Rühren 1,32 g 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidin (I) in 20 ccm absol. Äther gegeben. Nach 2 Stdn. Stehen bei 20° wird noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach weiterem 24stünd. Stehen bei 20° wird filtriert und der Filterrückstand mit absol. Äther ausgewaschen. Durch Abdestillieren der äther. Mutterlaugen erhält man 0,4 g Startmaterial (I).

Der gewaschene Filterrückstand wird mit 20% Ammonchloridlösung (15 ccm) versetzt, mit Äther überschichtet und 3 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit wird die äther. Schicht abgetrennt, getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleibt ein braungefärbtes Öl (1,2 g), welches der Kugelrohrdestillation bei 0,1 mm Hg unterworfen wird. Nach einem Vorlauf ($Sdp._{0,1}$ 110°) geht bei 140° das gewünschte 4,6-Dimethyl-pyrimidylphenylketon (XIV) über (0,5 g, Schmp. ~ 60°). Zur Reinigung wird das Rohprodukt in verd. Salzsäure gelöst, mit verd. Natronlauge wieder ausgefällt und aus Petroläther umgelöst. Schmp. 85 bis 86°.

$C_{13}H_{12}ON_2$ (212,242). Ber. N 13,20. Gef. N 13,03.

0,1 g Keton (XIV) werden in 15 ccm 2 n NaOH suspendiert und am siedenden Wasserbad mit einer gesättigten $KMnO_4$-Lösung solange tropfenweise versetzt, bis eine bleibende Violettfärbung eintritt. Dann wird der Ansatz mit SO_2 übersättigt und die fast farblose Lösung filtriert. Als Filterrückstand verbleiben 0,025 g Benzoesäure (identifiziert).

Versuch 16 (XVI): 2 g 4-Cyano-2,6-dimethoxy-pyrimidin (III) und 5 ccm Methyljodid werden in einer Druckflasche 16 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methyljodids hinterbleiben als Rückstand 2 g vermutliches 1,3-Dimethyl-2,6-dioxo-4-cyano-tetrahydropyrimidin. Aus Alkohol läßt sich die Verbindung unter großen Verlusten umlösen (Schmp. 160 bis 163°).

2 g des Rohproduktes werden mit 20 ccm Wasser und 3 ccm konz. Ammoniak 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt, wobei alles in Lösung geht. Nach dieser Zeit wird etwas Tierkohle zugesetzt und filtriert. Beim Abkühlen kristallisieren 1,4 g rohes, 1,3-Dimethyl-2,6-dioxo-4-carbonamido-tetrahydropyrimidin (XVI, Dimethylorotsäureamid) vom Schmp. 230° (63% d. Th.). Die Verbindung wird zur Analyse 2mal aus Wasser umgelöst (Schmp. 230 bis 231°).

$C_7H_9O_3N_3$ (183,16). Ber. C 45,90, H 4,95, N 22,94, OCH_3 0.
Gef. C 45,92, H 5,20, N 23,15, OCH_3 0.

Die Verbindung ist in Alkohol und heißem Wasser gut und in kaltem Wasser mäßig löslich.

Versuch 17: 3,5 g Phenyltrimethylammoniumchlorid, 2 g Kaliumcyanid und 5 g Acetamid werden gut vermischt und 14 Stdn. auf 150 bis 160° (Badtemp.) erhitzt. Die Schmelze wird nach dieser Zeit abgekühlt, mit 30 ccm Wasser versetzt und 3mal mit 20 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden 3mal mit je 10 ccm 2 n HCl rückgeschüttelt. Die Ätherlösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdampfen 20 mg eines roten Harzes. Die salzsaure Lösung wird alkalisiert, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Es hinterbleiben 3,2 g Dimethylanilin (95% d. Th.).

Reaktionen von 2- und 4-quartärsubstituierten Pyrimidinsalzen

Von
W. Klötzer

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck[1]

(Eingelangt am 26. Mai 1956)

Der Umsatz von Trimethylammonium-substituierten Pyrimidinen mit anionischen Reaktionspartnern gibt bei der Reaktion mit Hydroxylion, Methylation, mit verschiedenen Phenolationen, Cyanion[2] und Sulfanilamidanion[3] vorwiegend die entsprechenden *Pyrimidinylierungsprodukte*. Für diese Reaktion ist ein S_N2-Mechanismus wahrscheinlich. Beim Umsatz der Quartärsalze mit Halogenion, Malonesteranion, Phthalimidanion, Saccharinanion und Bisäthylsulfonyläthananion werden hingegen die *Methylierungsprodukte* dieser Anionen erhalten. Bei diesem Reaktionsverlauf sprechen die Beobachtungen für einen S_N1-Mechanismus. Ein gemischter Reaktionsablauf (Pyrimidinylierung neben Methylierung) wurde am N_1-Methylsulfanilamid beobachtet.

In zwei vorhergehenden Mitteilungen wurde die Heteroarylierung von Alkalisalzen der Sulfonamide[3] und von Alkalisalzen der Blausäure[2] mit Trimethylammonium-substituierten Pyrimidinsalzen beschrieben. Die günstigen Ergebnisse dieser Arbeiten veranlaßten dazu, die Alkalisalze einiger anderer, aciden Wasserstoff enthaltender Verbindungen mit den in den beiden genannten Mitteilungen verwendeten quartären Pyrimidinsalzen umzusetzen.

Das Kaliumsalz des Phthalimids wurde in Acetamid mit 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid[4] umgesetzt. Die ohne nennenswerte Entwicklung von basischen Gasen vor sich gehende Reaktion lieferte nicht das N-pyrimidin-substituierte Phthalimid (wie das nach den Ergebnissen des parallelen Umsatzes mit Sulfanilamidnatrium[3] zu erwarten

[1] Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* verdanke ich wertvolle Diskussionen.
[2] Mh. Chem. 87, 526 (1956).
[3] Mh. Chem. 87, 136 (1956).

gewesen wäre), sondern das N-Methylphthalimid und, diesem Reaktionsverlauf entsprechend, als zweites Reaktionsprodukt das 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin[4] in guter Ausbeute (Vers. 1).

In gleicher Weise reagierte auch das Natriumsalz des Saccharins in Acetamid mit 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid unter Bildung von N-Methylsaccharin und 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin (Vers. 2).

Weiters wurde beim Umsatz des Natriumsalzes des α,α-Bis-[äthylsulfonyl]-äthans[5] mit 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid in Dioxan keine Substitution dieser Verbindung mit dem Pyrimidylrest, sondern Methylierung zu α,α-Bis-[äthylsulfonyl]-dimethylmethan (Sulfonal) beobachtet. Als zweites Reaktionsprodukt wurde ebenfalls das 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin erhalten (Vers. 3). (In dem sonst verwendeten Acetamid trat das Bis-[äthylsulfonyl]-äthan nicht in Reaktion.)

Ein ähnliches Bild ergab sich beim Umsatz von Natriummalonester mit 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid (Vers. 4) bzw. mit dem isomeren 4-Trimethylammonium-2,6-dimethyl-pyrimidinchlorid[4] in Malonester (Vers. 5). Auch hier traten als charakteristische, auf eine Methylierung des Malonesters hinweisende Reaktionsprodukte, das obengenannte 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin (Vers. 4) bzw. das neue 4-Dimethylamino-2,6-dimethyl-pyrimidin (Vers. 5) auf. Die bei diesen Umsetzungen vermutlich entstehenden Methylierungsprodukte (Methylmalonester) konnten neben dem als Lösungsmittel verwendeten Malonester nicht nachgewiesen werden.

In gleicher Weise, nämlich unter Methylierung des vorhandenen Anions, also unter Bildung von Methylchlorid, reagierte auch das 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid selbst in Substanz oder in Acetamidschmelze (Vers. 6, 17) bzw. das 4-Trimethylammonium-2,6-dimethyl-pyrimidinchlorid beim Erhitzen auf 140 bis 160° (Vers. 8). Auch ein Zusatz von Jodion in Form von überschüssigem Natriumjodid in Acetamidschmelze bei der erstgenannten Versuchsanordnung ergab nur 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin und kein halogeniertes Pyrimidin (Vers. 7).

In der Folge wurde die Einwirkung von quartärsubstituiertem Pyrimidinsalz auf Methylatanion, Hydroxylion und verschiedene Phenolatanionen untersucht. Diese anionischen Reaktionspartner ergaben gleich den in zwei vorhergehenden Mitteilungen[2, 3] verwendeten Anionen in guter Ausbeute die entsprechenden Pyrimidin-substituierten Verbindungen. So konnte durch Einwirkung von Na-Methylat in Methanol auf 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid das 2-Methoxy-

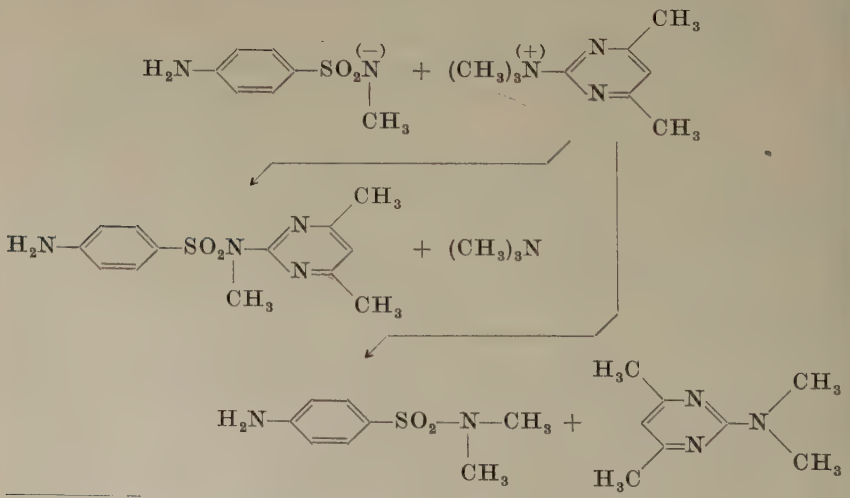
[4] Mh. Chem. **87**, 132 (1956).

[5] *E. Fromm*, Ann. Chem. **253**, 140 (1889).

4,6-dimethyl-pyrimidin[6] (Vers. 9), mit Na-Phenolat (in Phenol bzw. Acetamid) das 2-Phenoxy-4,6-dimethyl-pyrimidin[6] (Vers. 10), mit 4-Nitrophenolkalium das 2-(4-Nitrophenoxy)-4,6-dimethyl-pyrimidin (Vers. 11) und in schlechter Ausbeute mit 2,4-Dinitrophenolnatrium das 2-(2,4-Dinitrophenoxy)-4,6-dimethyl-pyrimidin (beide in Acetamid) erhalten werden (Vers. 12), wobei in allen Fällen Trimethylamin-Entwicklung eintrat.

Im Falle der Einwirkung von Hydroxylion auf das 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid konnte neben der unter Trimethylamin-Entwicklung verlaufenden Hauptreaktion zu 2-Hydroxy-4,6-dimethyl-pyrimidin[7] auch noch in geringer Menge das 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin erfaßt werden. Das dieser Nebenreaktion entsprechende Methylierungsprodukt (Methanol) konnte nicht erfaßt werden (Vers. 13).

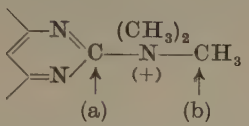
Ein deutlicheres Bild eines offenbar *gemischten* Reaktionsverlaufes ergab sich, wenn das N_1-Methylsulfanilamidnatrium[8] in Acetamid mit dem 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid umgesetzt wurde. In diesem Falle konnte Trimethylamin, das der Abspaltung von Trimethylamin entsprechende N_1-Methyl-N_1-pyrimidyl-sulfanilamid[9] und als Produkte einer offenbar parallel laufenden Reaktion das N_1-Dimethylsulfanilamid[8] und das 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin beobachtet werden (Vers. 14). Die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte des N_1-Methylsulfanilamids sind ungefähr gleich.



[6] *St. Angerstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3959 (1901).
[7] *P. N. Evans*, J. prakt. Chem. **48**, 489 (1893).
[8] *P. H. Bell* und *R. O. Roblin*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2905 (1942).
[9] *F. D. Asplin* und Mitarb., Chem. Abstr. **47**, 2727 (1953).

Diskussion der Ergebnisse

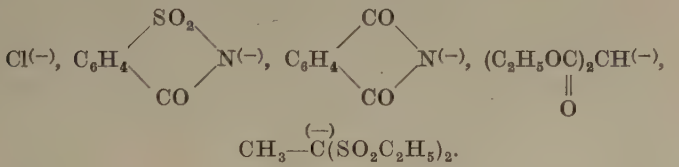
Die besprochenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Durch einen quartären Ammoniumrest substituierte Pyrimidine reagieren mit anionisch vorliegenden Partnern in Abhängigkeit von deren Art, und zwar *formal* (ohne Berücksichtigung der Mechanismen) an zwei verschiedenen Reaktionsorten des Quartärsalzes; entweder am aromatischen C-Atom (a) oder am C-Atom der Methylgruppe (b).



Nach Richtung (a) unter Pyrimidinylierung reagieren:

$CN^{(-)}$, $H_2N \cdot C_6H_4SO_2NH^{(-)}$, $OH^{(-)}$, $CH_3O^{(-)}$, $C_6H_5O^{(-)}$, $4\text{-}O_2NC_6H_4O^{(-)}$, $2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3O^{(-)}$.

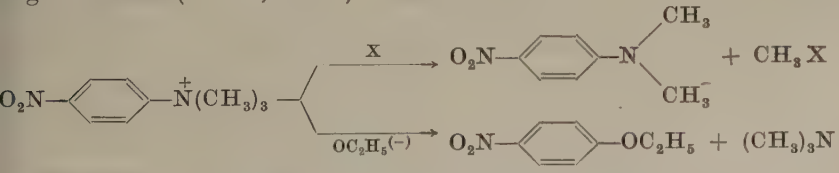
Nach Richtung (b) unter Methylierung reagieren:



Nach beiden Richtungen (a) und (b) reagiert das N_1-Methylsulfanilamidanion

$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2\overset{(-)}{N}CH_3.$$

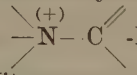
Ein reaktives Verhalten dieser ambiguen Art scheint selten beobachtet worden zu sein; erwähnt sei, daß 4-Nitrophenyl-trimethyl-ammoniumion sowohl alkylierend als auch arylierend wirken kann[10], zum Unterschied von Phenyltrimethylammoniumion[11, 12], von welchem nur methylierende Eigenschaften ($ArO^{(-)}$, $CN^{(-)}$) bekannt sind.



[10] *A. Zaki* und *H. Fahim*, J. Chem. Soc. London **1942**, 270.
[11] *W. Rodionow* und *A. Fedorowa*, Arch. Pharmaz. **266**, 118 (1928).
[12] *E. v. Meyer* und *E. Schwabe*, Chem. Zbl. **80 II**, 1800 (1909). — *J. H. Brewster* und *E. L. Eliel*, Org. React. **7**, S. 105. J. Wiley. 1953.

Um zum Reaktionsmechanismus der in dieser Arbeit behandelten Reaktionen bündige Vorstellungen zu entwickeln, ist das vorhandene Versuchsmaterial, welches überdies vorwiegend präparativen Charakters ist, zu gering. Folgende Überlegungen könnten bei einer weiteren Bearbeitung des Problems durch Versuche zu ihrer Bestätigung oder Widerlegung vielleicht weiterführen. Das Wort vielleicht ist besonders deswegen angebracht, weil die sterischen Faktoren unberücksichtigt bleiben mußten.

1. Methylierung und Heteroarylierung (bzw. Arylierung) mit Quartärsalzen sind Reaktionen nucleophilen Charakters.

2. Für die besonders interessierende Heteroarylierungsreaktion (bzw. Arylierungsreaktion) muß zunächst die  -Bindung durch geeignete Substituenten am Kern (z. B. Nitrogruppen) oder Heteroatome im Kern genügend aktiviert sein.

3. Selbst unter dieser Voraussetzung erfolgt die Heteroarylierung bzw. Arylierung nicht an allen Anionen, sondern nur an solchen, die (ohne sterische Hinderungen mit sich bringend) über eine genügend hohe „Nucleophilie" (nucleophilicity) verfügen[13].

Für die andere Carbanionen überragende Nucleophilie des Cyanion wurden sowohl Beispiele in Form einfacher Verdrängungsreaktionen ($RX + CN^{(-)}$)[13c] als auch in Form der Reaktion mit einer quartären Mannichbase erbracht. So ließ sich der Formylaminohomomalonesterrest aus dem entsprechenden Quartärsalz nur auf Cyanion und nicht auf Carbanionen übertragen[14].

Die präparativen Ausbeuten an verschiedenen Phenoxypyrimidinen bei einer Reaktionstemperatur von zirka 110° geben einen Anhaltspunkt für die abnehmende Nucleophilie in der Reihe von Phenolation (100% Ausbeute), zu 4-Nitrophenolation (80%) und 2,4-Dinitrophenolation (7%).

Die infolge der niedrigen Ausbeute an Pyrimidinylierungsprodukt bei 2,4-Dinitrophenol zu erwartende Methylierung nach b) zu 2,4-Dinitroanisol (siehe Pkt. 4) wurde nicht beobachtet. Daß auch die Methylierung des 2,4-Dinitrophenolations gegenüber der des Phenolations erschwert ist, geht aus folgendem experimentellem Befund hervor: Beim Umsatz von 2,4-Dinitrophenol in wäßrig-alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat unter den Bedingungen, die für die Herstellung von Anisol[15] angegeben sind, tritt keine Bildung von 2,4-Dinitroanisol ein. Das 2,4-Dinitrophenol kann fast quantitativ rückgewonnen werden. Die Methylierung von 2,4-Dinitrophenol ist

[13] An Arbeiten, die sich mit der Festigung dieses Begriffes befassen, vgl.: a) *J. F. Bunnet* und *R. E. Zahler*, Chem. Rev. **49**, 273 (1951). b) *C. G. Swain* und *C. B. Scott*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 141 (1953). c) *J. O. Edwards*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1540 (1954). d) *C. W. L. Bevan* und *J. Hirst*, J. Chem. Soc. London **1956**, 254.

[14] *H. Hellmann, G. Hallmann* und *F. Lingens*, Chem. Ber. **86**, 1356 (1953).

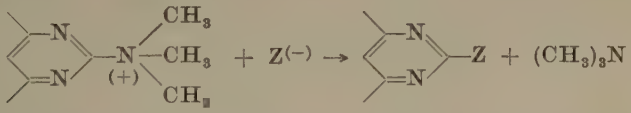
[15] *L. Gattermann*, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 212. 1952.

laut Literatur[16] erst unter den forcierten Bedingungen eines Umsatzes seines Silbersalzes mit Methyljodid möglich.

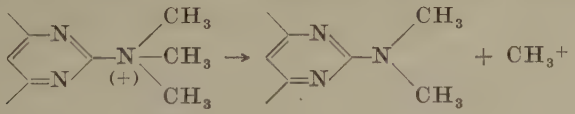
4. Steht kein den Bedingungen von 3 genügender anionischer Partner zur Verfügung, so erfolgt Methylierung und keine Pyrimidinylierung.

5. Orientierende Versuche lassen vermuten, daß Heteroarylierung und Methylierung verschiedenen voneinander unabhängigen Mechanismen folgen, und zwar Heteroarylierung einem S_N2- (Vers. 15, 16) und Methylierung einem S_N1-Mechanismus (Vers. 17). Die zur Erzielung des vermutlichen, nur bei gewissen Substituenten möglichen S_N2-Zwischenzustandes nötige Energie ist wahrscheinlich etwas niedriger als die für den S_N1-Mechanismus erforderliche. Ein Wechsel des Reaktionsmechanismus (S_N2 nach S_N1) in Abhängigkeit vom anionischen Reaktionspartner, bei allerdings *gleichbleibendem Reaktionsort* wurde auch am Trimethylsulfoniumkation beim Übergang von stark nucleophilen Anionen ($OH^{(-)}$, $OR^{(-)}$) zu weniger nucleophilen ($Cl^{(-)}$, $OAc^{(-)}$) beobachtet[17]. Die S_N2-Reaktion verläuft dort rascher als die S_N1-Reaktion.

a) Bei Vorhandensein genügend nucleophiler und keine sterischen Hinderungen bringender anionischer Partner $Z^{(-)}$ verläuft die Reaktion vermutlich nach folgendem Schema:



b) Während bei Anwesenheit von für die obige Reaktion nicht genügend nucleophilen Partnern $Z_1^{(-)}$ die Reaktion wie folgt verlaufen könnte:



$$CH_3^+ + Z_1^{(-)} \rightarrow CH_3Z_1$$

Daß bei prinzipiell nach a) verlaufender Hauptreaktion auch die Reaktion b) nebenher verlaufen kann, zeigt die Zersetzung des quartären Hydroxydes; es sind neben der Hauptmenge Hydroxypyrimidin geringe Mengen Dimethylaminopyrimidin isolierbar (Vers. 13).

Das N_1-Methylsulfanilamid reagiert mit schlechter Ausbeute sowohl nach a) als auch nach b). Es wäre von diesem Substrat gegenüber dem mit guter Ausbeute fast nur nach a) reagierenden Sulfanilamid eigentlich keine

[16] *Beilsteins* Handbuch der organischen Chemie, Bd. VI, S. 254.

[17] *C. K. Ingold, J. L. Gleave* und *E. D. Hughes*, J. Chem. Soc. London **1935**, 237.

Verringerung der Nucleophilie zu erwarten, falls man die Basizität[8] der beiden Verbindungen zur rohen Abschätzung dieser Größe benützt. Daß an diesem Substrat somit auch Methylierung b) in erheblichem Umfang eintritt, kann vielleicht auf sterische Erschwerung der Reaktion a) zurückgeführt werden. (Die zusätzliche Methylgruppe befindet sich direkt am Reaktionsort.)

6. Wird der Pyrimidylrest (gleich dem Nitrophenylrest) als elektronenaffines System angesehen, so müßte das Dimethylaminopyrimidin energieärmer als zum Beispiel das Cyanopyrimidin sein. Die quartären Pyrimidinsalze setzen sich also in Gegenwart genügend nucleophiler Reaktanten, wie Cyanion, nicht in der Richtung des größten Energiegefälles um. Die Bildung des Cyanopyrimidins würde dann wieder ein Beispiel für die bekannte Regel sein, daß sich Reaktionsabläufe nicht allein durch den Stabilitätsvergleich der möglichen Endprodukte vorhersagen lassen.

Als Folge der Mesomeriestabilisierung des Dimethylaminopyrimidins kann die Tatsache, daß sich aus ihm keine reinen trimethylammoniumsubstituierten Pyrimidine gewinnen lassen, erwähnt werden[4]. Anderseits dokumentiert sich die Instabilität des Cyanopyrimidins in seiner außerordentlich leichten Verseifbarkeit[2].

Experimenteller Teil

Versuch 1: 1,86 g Phthalimidkalium werden mit 3 g Acetamid und 2 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid[4] vermischt und 2 Stdn. im Ölbad auf 140 bis 160° (Badtemp.) erhitzt. Die entstandene Schmelze wird nach dem Abkühlen mit 15 ccm Eiswasser versetzt und mit verd. Salzsäure unter Kühlung bis zur kongosauren Reaktion angesäuert. Durch Filtration erhält man 1,2 g rohes N-Methylphthalimid (Schmp. 125 bis 130°, 74% d. Th.), welches nach dem Umlösen aus Wasser bei 130 bis 133°[18] schmilzt und mit einer auf anderem Wege hergestellten[19] Substanzprobe bei der Mischprobe keine Depression ergibt.

Die kongosaure Mutterlauge wird alkalisiert, 2mal ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleiben 1,2 g (80% d. Th.) eines farblosen, basischen Öles, welches durch Überführung in sein Pikrat (Zersp. 163°) als 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin[4] identifiziert wird.

Versuch 2: 3 g trockenes Saccharinnatrium werden in 5 g Acetamid bei 120° gelöst und bei 80° mit 2 g Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid versetzt. Der Ansatz wird im Ölbad innerhalb 20 Min. auf 150° (Badtemp.) erhitzt und bei dieser Temp. 20 Min. belassen. Nach dem Erkalten wird der Ansatz mit 30 ccm gesättigter Natriumbicarbonatlösung versetzt, einige Zeit digeriert und filtriert. Es hinterbleiben 1,55 g N-Methylsaccharin (Schmp. 128 bis 131°, aus Wasser), identifiziert durch Misch-

[18] Die Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert.

[19] *H. v. Pechmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 859 (1895).

probe mit einer Substanzprobe anderer Herkunft[20]. Durch Ausäthern der Mutterlauge und Versetzen der Ätherlösung mit alkohol. Pikrinsäure konnte das Pikrat des 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin[4] erhalten werden (Zersp. 163°). Die bicarbonatalkalische Mutterlauge gibt beim Ansäuern 1,3 g unverändertes Saccharin zurück.

Versuch 3: 2,14 g α,α-Bis-[äthylsulfonyl]-äthan[5] werden in 15 ccm absol. Dioxan mit 0,4 g Natriumamid unter Rühren 2 Stdn. auf 90 bis 100° erhitzt (NH_3-Entwicklung). Dann läßt man den Ansatz auf 20° abkühlen und versetzt mit 2 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid. Beim nachfolgenden langsamen Erwärmen am Wasserbad tritt nur geringe Entwicklung von basischen Gasen auf. Dann wird 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt und das Lösungsmittel nach dieser Zeit im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit eiskalter verd. Salzsäure angerieben, wobei Kristallisation eintritt. Die Kristalle (1,7 g, Schmp. 118°, 75% d. Th.) werden aus Wasser umgelöst (Schmp. 125 bis 128°) und durch Mischprobe mit α,α-Bis-[äthylsulfonyl]-dimethylmethan (Sulfonal) identifiziert. Die saure Mutterlauge wird alkalisiert und 2mal ausgeäthert. Der Äther hinterläßt einen öligen Rückstand, der mit alkohol. Pikrinsäurelösung das Pikrat des 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidins (Zersp. 163°) ergibt.

Versuch 4: 0,5 g Natrium werden in einer mit Rührer und Rückflußkühler versehenen, trock. Apparatur bei zirka 80° in 12,5 ccm Malonsäurediäthylester gelöst. Nach beendeter Auflösung des Natriums werden bei 20° 3 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid zugegeben. Der daraufhin erstarrende Ansatz wird unter Rühren 12 Stdn. auf 120° (Ölbadtemp.) erhitzt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird der Kolbeninhalt mit 25 ccm Eiswasser und 10 ccm 2 n NaOH versetzt und 3mal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird sodann mit 2mal 10 ccm 2 n HCl rückgeschüttelt.

Die salzsaure Lösung wird mit festem Kaliumcarbonat alkalisiert und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren dieser äther. Lösung verbleiben als öliger Rückstand 2,15 g 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin (Sdp. 200°, 90% d. Th., identifiziert als Pikrat, Zersp. 160 bis 163°).

Versuch 5: In gleicher Weise, wie im Vers. 4 angegeben, werden 0,5 g Na in 12 ccm Malonsäurediäthylester gelöst und mit 3 g 4-Trimethylammonium-2,6-dimethyl-pyrimidinchlorid[4] versetzt. Nach 70stünd. Erhitzen auf 110° wird, wie in Vers. 4 angegeben, aufgearbeitet. Der salzsaure Extrakt wird mit festem Kaliumcarbonat alkalisiert. Der äther. Extrakt hinterläßt 1,2 g (71% d. Th.) eines Öles, welches ohne Zers. bei 225°/760 mm Hg überdestilliert. Zur Analyse wird das 4-Dimethylamino-2,6-dimethyl-pyrimidin nochmals destilliert. $Sdp._{760}$ 226°.

$C_8H_{13}N_3$ (151,2). Ber. N 27,90. Gef. N 27,79.

Die Verbindung gibt ein bei 168° schmelzendes Pikrat.

Versuch 6: 2 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid werden in einer Rückflußapparatur, die mit einer Gasbürette versehen ist, im Ölbad auf 160° erhitzt. (Bei 140° tritt bereits Gasentwicklung ein.)

[20] *J. Remsen* und *A. G. Palmer*, Amer. Chem. J. 8, 227 (1886).

Nach Beendigung der Gasentwicklung (200 ccm farbloses, geruchloses, neutrales Gas; ber. 224 ccm) wird der abgekühlte Kolbeninhalt (1,6 g vollständig ätherlöslich) fraktioniert. Das bei 200°/760 mm Hg übergehende Öl stellt das 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin vor (identifiziert als Pikrat, Zersp. 162°). Die Base ist halogenfrei, enthält also keine nachweisbaren Mengen an 2-Chlor-4,6-dimethyl-pyrimidin.

Zum qualitativen Nachweis des Methylchlorids wird in einem 2. Versuch das entstehende Gas in benzol. Trimethylaminlösung eingeleitet. Nach Abschluß der Gasentwicklung wird die Lösung in einer Druckflasche 5 Stdn. auf 80° erhitzt. Das dabei sich bildende, unlösliche Tetramethylammoniumchlorid wird isoliert, in alkohol. Lösung mit Silberoxyd in die freie Base und schließlich mit alkohol. Pikrinsäure in das bei 320° u. Zers. schmelzende Pikrat verwandelt (identifiziert durch Mischprobe).

Versuch 7: 1 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid wird bei 80° zu einer Schmelze von 2 g Acetamid und 2 g Natriumjodid gegeben und langsam auf 140 bis 160° (Badtemp.) erhitzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung (keine basischen Gase nachweisbar) wird der Kolbeninhalt mit Äther extrahiert, die Ätherlösung 2mal mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleiben 0,70 g 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin (identifiziert als Pikrat).

Versuch 8: In gleicher Weise, wie in Vers. 6 angegeben, werden 3 g 4-Trimethylammonium-2,6-dimethyl-pyrimidinchlorid erhitzt. Die bei zirka 160° einsetzende und bei 180° heftige Gasentwicklung wird durch 30 Min. Einhalten dieser Temperatur zu Ende geführt. Der abgekühlte Kolbeninhalt wird mit Äther extrahiert. Ungelöst bleiben im Gegensatz zu Vers. 6 0,3 g eines salzartigen Produktes, welches nicht mit dem Startmaterial ident ist. Der äther. Extrakt hinterläßt beim Abdampfen 2,1 g eines Öles, welches bei 226°/760 mm Hg siedet. Das auf übliche Weise hergestellte Pikrat dieser Verbindung (Zersp. 168°) ergab bei der Mischprobe keine Depression mit dem Pikrat des 4-Dimethylamino-2,6-dimethyl-pyrimidins aus Vers. 5.

Versuch 9: 0,3 g Na werden in 15 ccm absol. Methanol gelöst und nach der Zugabe von 1 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidin 1 Std. rückflußerhitzt [$(CH_3)_3N$-Entwicklung]. Nach der angegebenen Zeit wird der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Eiswasser versetzt. Die entstandene Lösung wird 3mal mit je 20 ccm Äther extrahiert. Die Ätherlösung hinterläßt 0,5 g öligen Rückstand, der in der Kälte kristallisiert (Schmp. 34°). Die so erhaltene Verbindung wird mit 2-Methoxy-4,6-dimethyl-pyrimidin[6] durch Mischprobe identifiziert.

Versuch 10: 0,3 g Na werden in 10 ccm absol. Methanol gelöst und mit 3 g Phenol versetzt. Der Methylalkohol wird sodann abdestilliert und der Rückstand mit 0,5 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid vermischt. Beim nachfolgenden 1stünd. Erhitzen am siedenden Wasserbad tritt Trimethylamin-Entwicklung auf. Der Ansatz wird nach dieser Zeit abgekühlt, mit eiskalter verd. Natronlauge (30 ccm Eiswasser und 2 g NaOH) versetzt und die entstandene Kristallisation isoliert. Man erhält so 0,5 g 2-Phenoxy-4,6-dimethyl-pyrimidin vom Schmp. 81°, welches durch Mischprobe mit einem auf dem bereits beschriebenen Weg[6] dargestellten Produkt identifiziert wird. Mit ebenfalls nahezu quantitativer Ausbeute an Phenoxypyrimidin reagieren die beiden Reaktionspartner in Acetamid als Lösungsmittel bei 90 bis 100°.

Versuch 11: 2 g 4-Nitrophenolkalium werden bei 100° in 7 g Acetamid gelöst, die Schmelze abgekühlt, 1 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid zugesetzt und der Ansatz 2 Stdn. auf 110 bis 120° (Badtemp.) erhitzt. Dabei tritt Entwicklung von basischen Gasen auf. Nach der angegebenen Zeit wird der Ansatz abgekühlt und mit 20 ccm Wasser und 5 ccm 2 n NaOH versetzt. Als unlöslicher Rückstand hinterbleibt 1 g rohes 2-(4-Nitrophenoxy)-4,6-dimethyl-pyrimidin (80% d. Th.), welches aus 50% Alkohol umgelöst bei 108° schmilzt (Schmp. 100°, Wiedererstarren, dann Schmp. 108°).

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ (245,23). Ber. N 17,14. Gef. N 17,35.

Aus der wäßr.-alkohol. Mutterlauge können durch Neutralisieren noch 0,4 g p-Nitrophenol zurückerhalten werden.

Versuch 12: 1,3 g 2,4-Dinitrophenolnatrium werden in 3 g geschmolzenes Acetamid eingetragen und bis zur vollständigen Lösung vorsichtig auf zirka 130° erwärmt. In die auf 60° abgekühlte Schmelze wird 1 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidin eingetragen und der Ansatz 3 Stdn. auf 110 bis 120° (Badtemp.) erhitzt. Nach dieser Zeit wird abgekühlt und mit 20 ccm Wasser und 2 ccm 2 n NaOH versetzt. Ungelöst bleiben 0,1 g (7% d. Th.) rohes 2-(2,4-Dinitrophenoxy)-4,6-dimethyl-pyrimidin vom Schmp. 125 bis 129°. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Ansäuern 0,85 g 2,4-Dinitrophenol rückgewinnen.

Zur Analyse wird das Rohprodukt (0,1 g) aus 30%igem Alkohol umgelöst. Schmp. 128 bis 129°.

$C_{12}H_{10}O_5N_4$ (290,23). Ber. N 19,31. Gef. N 19,50.

Versuch 13: 2 g (0,01 Mol) 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid werden mit 10 ccm 1 n NaOH versetzt und am Wasserbad 15 Min. auf 80° erhitzt. Dabei tritt Geruch nach Trimethylamin auf. Der Ansatz wird sodann im Vak. bei 50° zur Trockene eingedampft und der Trockenrest mit absol. Alkohol ausgekocht und filtriert. Der alkohol. Extrakt wird dann zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit 10 ccm Äther ausgezogen. Ungelöst bleiben 1,0 g (80% d. Th.) 2-Hydroxy-4,6-dimethyl-pyrimidin (Schmp. 190 bis 191° [aus Wasser], identifiziert mit Substanzprobe anderer Herkunft[7]), während beim Abdampfen der Ätherlösung 0,1 g eines Öles hinterbleiben, welches beim Versetzen mit alkohol. Pikrinsäure das bereits mehrfach genannte Pikrat des 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidins (Zersp. 163°) ergibt.

Versuch 14: 1 g N_1-Methylsulfanilamid-Natriumsalz[8] werden in 2,5 g geschmolzenes Acetamid eingetragen und bei 100° in Lösung gebracht. Dann wird nach dem Abkühlen der Schmelze auf 60° 1 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid dazugegeben, gut gemischt und der Ansatz in ein 100° heißes Ölbad gegeben. Dabei tritt deutliche Trimethylaminentwicklung ein. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stdn. (100 bis 110° Badtemp.) wird abgekühlt und mit 15 ccm Wasser und 2 ccm 2 n NaOH versetzt. Als unlöslicher Rückstand bleibt eine ölige Substanz, die bei 0° bald kristallisiert (0,4 g, Schmp. zirka 140°). Die alkalische Mutterlauge wird 2mal mit 15 ccm Äther extrahiert. Der Äther hinterläßt 0,25 g 2-Dimethylamino-4,6-dimethyl-pyrimidin (identifiziert als Pikrat). Die wäßr. Schicht gibt beim Neutralisieren 0,2 g N_1-Methylsulfanilamidregenerat.

Die obengenannten 0,4 g Substanz (Schmp. zirka 140°) werden mit 40 ccm Wasser aufgekocht und rasch filtriert. Zurück bleiben 0,15 g rohes 2-(Sulfanilamido-N_1-methyl)-4,6-dimethyl-pyrimidin (Schmp. 200°, aus Alkohol Schmp. 214°, identifiziert mit Substanzprobe anderer Herkunft[9]). Die wäßr. Lösung (40 ccm) scheidet beim Abkühlen 0,2 g rohes N_1-Dimethylsulfanilamid ab (Schmp. 150 bis 160°, aus Wasser Schmp. 168°, identifiziert mit Substanzprobe anderer Herkunft[8]).

Versuch 15: a) 0,13 g (0,002 Mol), b) 0,26 g (0,004 Mol), c) 0,52 g (0,008 Mol) Kaliumcyanid werden in je 4 g Acetamid durch Erhitzen auf 150° gelöst. Diese Ansätze werden in ein 70° warmes Wasserbad eingehängt, mit je 0,402 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid gleichzeitig versetzt und gut homogenisiert. Nach einer Reaktionszeit von 30 Min., wobei die Badtemp. auf 80° ansteigt, werden alle 3 Ansätze gleichzeitig aus dem Wasserbad entfernt, in ein Eisbad eingestellt und mit je 1 ccm 50%iger Essigsäure versetzt. Darauf wird bei allen Ansätzen mit Soda neutralisiert und je 3mal mit 15 ccm Äther extrahiert. Die Ätherextrakte hinterlassen nach dem Trocknen und Abdestillieren a) 0,150 g, b) 0,220 g und c) 0,250 g 2-Cyano-4,6-dimethyl-pyrimidin[2].

Versuch 16: a) 0,13 g (0,002 Mol), b) 0,26 g (0,004 Mol), c) 0,52 g (0,008 Mol) Kaliumcyanid werden in je 1 ccm Wasser gelöst und gleichzeitig bei 20° mit je einer Lösung von 0,47 g (0,002 Mol) 4-Trimethylammonium-2,6-dimethoxy-pyrimidinchlorid[4] in 1 ccm Wasser versetzt. Die 3 Ansätze werden bei 20° 24 Stdn. aufbewahrt. Nach dieser Zeit wird das in Wasser schwer lösliche 4-Cyano-2,6-dimethoxy-pyrimidin[2], welches sich in Form von bräunlichen, aber fast schmelzpunktsreinen Kristallen ausgeschieden hatte, abfiltriert. Nach dem Trocknen betragen die Mengen des Nitrils aus Ansatz a) 30 mg, b) 55 mg und c) 110 mg.

Versuch 17: Wasserfreies Lithiumchlorid (0,25 g, 0,5 g) wird in jeweils 3 g Acetamid durch Erhitzen auf zirka 160° in Lösung gebracht. Zu den abgekühlten Ansätzen wird je 0,500 g 2-Trimethylammonium-4,6-dimethyl-pyrimidinchlorid gegeben und gut vermischt. Zur Herstellung der 1 Mol Chlorion enthaltenden Ansätze wird jeweils 0,5 g Quartärsalz mit 3 g Acetamid durch Verreiben homogenisiert.

Die Ansätze, welche überschüssiges Chlorion enthalten (3,5 Mol, 6 Mol), werden mit je einem Ansatz, welcher 1 Mol Halogen enthält, parallel in zwei gleichartigen Zersetzungsapparaturen mit angeschlossenen Gasbüretten zur Reaktion gebracht. Die Methylchloridentwicklung wird an beiden Gasbüretten anfangs alle 30 Sek., dann alle 60 Sek. gleichzeitig abgelesen. Die zur Messung günstigste Zersetzungstemp. liegt bei 140° (Badtemp.). Als Wärmequelle dient ein mechanisch gerührtes, thermostatgesteuertes Ölbad.

Die Ansätze mit dem höheren Gehalt an Chlorion ergeben bei der parallelen Zersetzung mit je einem Ansatz, der 1 Mol Chlorion enthält, stets die gleiche Menge entwickeltes Methylchlorid zu jedem Zeitpunkt der Reaktion. Zudem lassen sich alle Ansätze durch eine Gleichung der ersten Reaktionsordnung (Geschwindigkeit nur von der Konzentration an Quartärsalz abhängig) gut darstellen. Die errechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 140° beträgt 2×10^{-3} [sec^{-1}][21].

[21] Herrn Dr. *O. Bobleter* (Physik.-Chem. Institut der Universität Innsbruck) sei auch an dieser Stelle für die kritische Beurteilung der orientierenden kinetischen Versuche gedankt.

Über einen Hinweis betreffend Autoxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd

Von
E. Abel*

(Eingelangt am 29. Mai 1956)

Es wird darauf hingewiesen, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen Autoxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd Geschwindigkeitsmerkmale aufweist, die den Merkmalen bei Autoxydation anorganischer Systeme analog sind.

Die nachstehenden Ausführungen behandeln keineswegs die vielfach studierten[1] Mechanismen der Autoxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd; sie verweisen lediglich auf ein allfälliges Detail der bezüglichen Mechanismen, dessen Auftreten beachtenswert ist.

Dieses Detail betrifft den Weg, auf welchem unter Umständen Sauerstoff in die Autoxydation der genannten Aldehyde unabhängig von deren speziellen Chemismen einzugreifen scheint; es ist der Weg gleichsam der Zuhilfenahme „anorganischen Geschehens" seitens der organischen Systeme, und dieser Weg ist gangbar dank der Sachlage, daß vollkommene Freiheit der betreffenden Versuchsobjekte von Schwermetall wohl nur dann in Frage kommt, wenn diesbezügliche Bestrebungen auf dieses — nicht leicht erreichbare — Ziel direkt gerichtet sind. Für Benzaldehyd ist dies

* Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] Abgesehen von älteren Literaturstellen *(A. Baeyer, H. Wieland)* in neuerer Zeit: *M. Ya. Kagan* und *G. D. Lyubarskii*, J. Physic. Chem. **39**, 837 (1935). — *G. Wittig* und Mitarbeiter, Ann. Chem. **546**, 142 (1941); **558**, 201, 207 (1947); Angew. Chem. **60**, 169 (1948). — *H. Jockusch*, Angew. Chem. **61**, 318 (1949); Chemiker-Ztg. **80**, 241 (1956). — *C. E. H. Bawn* und Mitarbeiter, Trans. Faraday Soc. **47**, 721 (1951); Discussions Faraday Soc. **14**, 181 (1953). — *W. A. Waters* und Mitarbeiter, J. Chem. Soc. London **1951**, 812; **1952**, 2420, 2427, 2432; **1954**, 580; **1956**, 879. — *E. Briner* und Mitarbeiter, C. r. acad. sci., Paris **238**, 539 (1954); Helv. Chim. Acta **37**, 345, 626 (1954). — *M. F. R. Mulcahy* und *I. C. Watt*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **216**, 10, 30 (1953); J. Chem. Soc. London **1954**, 2971. — *G.-M. Schwab* und *M. Strohmeyer*, Z. physik. Chem. Neue Folge, **7**, 132 (1956).

bekanntlich *R. Kuhn* und *K. Meyer*[2] gelungen; durch wiederholte Vakuumdestillation in CO_2-Atmosphäre und anschließende fraktionierte Kristallisation erhielten sie schließlich ein Produkt, das sich nicht mehr autoxydierte; die Autoren fassen ihre Ergebnisse dahin zusammen, daß „Bildung von Benzoesäure aus Benzaldehyd an der Luft eine Schwermetallkatalyse darstellt".

Diese Folgerung hat von entgegengesetzter Seite eine Stütze gefunden. In einer Arbeit über den „Einfluß von Alkali bei der Oxydation der Aldehyde durch gasförmigen Sauerstoff", die, in einer etwas abliegenden Zeitschrift publiziert, wenig bekanntgeworden zu sein scheint, berichten die Verfasser, *W. Poethke* und *E. Andriss*[3], über Autoxydation von Acetaldehyd und von Benzaldehyd in einer Versuchsanordnung, die sozusagen eine beabsichtigte grobe Nachahmung darstellt der sonst verborgenen Katalyse durch spurenweise anwesende Ionen, entstammend unbeabsichtigter Gegenwart von Spuren Schwermetallsalz.

Die genannten Autoren unterwarfen wäßrige Lösungen von Acetaldehyd und wäßrige Suspensionen von Benzaldehyd (gelegentlich auch wäßrig-isopropylalkoholische Lösungen des letzteren Aldehyds) durch Einleiten von Sauerstoff der Autoxydation, vielfach in Gegenwart feinverteilten Palladiums, und zeigten, daß mit steigender Alkaleszenz der Substrate die Geschwindigkeit der Autoxydation stark zunimmt. Ein Auszug aus den umfänglichen experimentellen Daten ist in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 enthalten.

Irgendeine Theorie wird seitens der Autoren nicht gegeben. Ich selbst möchte nicht daran zweifeln, daß hier derselbe primäre Autoxydationsmechanismus wirksam ist, dessen Bewährung für anorganische Systeme wohl angenommen werden darf: dem Eingriff oxydierenden Sauerstoffs vorausgehende Elektronbeladung des O_2-Moleküls unter Zusammenschluß mit dem Elektronsender, im vorliegenden Falle mit elektronberaubtem OH^--Ion, dem OH-Radikal.

Die außerordentliche Autoxydationsbeschleunigung durch OH^--Ion in Gegenwart von Pd dürfte wohl auf der Erleichterung beruhen, die der electron transfer

$$O_2 + OH^- \rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot OH$$

durch das (feinverteilte) Metall Palladium erfährt, gemäß dem vor einiger Zeit entwickelten Mechanismus: Abgabe des OH^--Elektrons an das Metall und aus dessen Elektronenvorrat Aufnahme eines Elektrons seitens des O_2-Moleküls.

---

[2] Naturwiss. **16**, 1028 (1928).

[3] Die Pharmacie **5**, 61 (1950); siehe auch *W. Poethke* [ebenda **4**, 214 (1949)], Beobachtungen über Beschleunigung der Autoxydation von Glukose in Gegenwart von Alkali.

Wäßrige Lösung; $(CH_3COH) = 0{,}40$ m. 50 ccm; Sauerstoffbedarf $CH_3COH \rightarrow CH_3COOH$: 244,3 ccm (25° C; 760 mm).
Durchschnittliche Werte von Temperatur und Druck: 21° C; 754 mm

Nr.	Katalysator	Versuchsanordnung[4]	Zeitlicher Fortschritt der Autoxydation: ccm O_2, verbraucht in Minuten									$\left(\frac{\text{ccm } O_2 \text{ pro Minute}}{g}\right)_{15'}$
			5	10	15	20	35	50	90	120	285	
1	—	Kein Zusatz	0,2	0,2	0,3	0,4	—	0,5	—	—	0,6	0,02
2		MgO[6]	0,7	1,2	1,6	2,0	—	—	4,2	—	5,8	0,1
3		Kein Zusatz	0,4	—	—	—	—	2,1	—	4,3	—	$\sim 0{,}03$
4		(CH_3COO^-)										
		0,4 n[7]	4,4	6,6	9,5	10,5	12,7	—	—	17	29	0,6
5		MgO[6]	31,8	74,8	121,7	161,9	229,3	239,6	242,6	—	—	8,1
6	Pd[5]	pH[8]										
		6,5—7,25	3,0	3,4	4,0	—	6,6	9,0	—	17,2	—	0,2
7		7,0—8,0	4,2	6,0	7,8	8,6	12,8	16,4	32,9	48,6	—	0,6
8		8,0—8,6	11,4	16,8	21,9	26,6	36,3	56,9	87,1	—	—	1,4
9		8,6—9,6	14,4	23,8	32,4	38,8	56,0	84,8	127,2	157,6	220	2,1
10		9,6—10,1	32,2	57,2	74,0	85,0	—	—	—	—	—	5,0
11		10,1—11,2	61,0	90,3	116,0	129,0	—	—	—	—	—	7,8

[4] In strengem Sinne liegen wohl keine Präzisionsbestimmungen vor, wohl aber eine große Reihe sehr genauer und detaillierter Beobachtungen sowie exakter Analysen. — Sauerstoff wurde unter lebhafter Schüttelung durch die Lösung geleitet; Sperrflüssigkeit Wasser; Aldehyd (Kahlbaum) frisch destilliert; im Falle schwachen Gehaltes an Essigsäure (infolge vorausgegangener Oxydation) wurde diese neutralisiert; Sicherung der Ergebnisse durch Parallelversuche; die Menge absorbierten Sauerstoffs ergab sich durchwegs in guter Übereinstimmung mit dem Ausmaß gebildeter Essigsäure. Nennenswerte Verharzung trat bei den in obiger Tabelle vereinigten Versuchen nicht ein, wohl aber bei Zusatz von NaOH (0,4 n). — Gleich Acetaldehyd zeigte auch Aldol wesentliche Zunahme der Autoxydationsgeschwindigkeit mit steigender Basizität.

[5] Pd, 0,01 g, zu 1% feinverteilt niedergeschlagen auf $BaSO_4$.

[6] MgO im Überschuß; zur Gewichtskonstanz geglüht; Löslichkeit $\sim 10^{-4}$ Mol/l. Die Rolle des Magnesiazusatzes besteht nicht allein in Erzielung einer — sehr schwachen — Alkaleszenz, sondern insbesondere in Neutralisierung der entstehenden Essigsäure, deren Bildung die Autoxydationsgeschwindigkeit autokatalytisch verzögert; vgl. insbesondere Vers. 3 und 5.

[7] Der Herabdrückung der H^+-Ionen-Konzentration, entstammend gebildeter Essigsäure, diente hier Acetatzusatz; vgl. Vers. 3 und 4.

Tabelle 2. Autoxydation von Benzaldehyd

Wäßrige Emulsion[10]; (C_6H_5COH) = 0,40 m. 50 ccm; Sauerstoffbedarf $C_6H_5COH \rightarrow C_6H_5COOH$: 244,3 ccm (25° C; 760 mm). Durchschnittliche Werte von Temperatur und Druck: 23° C; 752 mm

Nr.	Katalysator	Versuchsanordnung[11]	Zeitlicher Fortschritt der Autoxydation: ccm O_2, verbraucht in Minuten								$\left(\frac{\text{ccm } O_2 \text{ pro Minute}}{15}\right)_{15'}$
			5	10	15	20	35	50	100	120	
12	—	Kein Zusatz	1,1	1,3	2,0	2,1	2,2	2,2	2,2	2,2	0,1
13		0,4 NaOH[14]	12,5	25,6	36,0	46,0	70,8	93,7	133	149	2,4
14	Pd[12]	Kein Zusatz	37,8	72,6	96,8	108,4	122	127	131	133	6,4
15		0,4 n NaOH[14]	23,0	50,0	76,0	106,8	197	239,8	244	—	5,1
16	Pd[12]	Kein Zusatz	1,4	1,8	2,0	2,2	—	—	2,2	—	0,1
17	Zusatz von Iso-	MgO[16]	3,2	5,6	—	10,0	—	20,0	29	34	0,5
18	propylalkohol[13]	0,4 n NaOH[14]	16,8	36,0	46,6	63,6	127,8	160	230	240	3,1

[8] Nach Maßgabe gebildeter Essigsäure wurde das pH-Niveau (mit Borax als Puffersubstanz) durch entsprechende Zusätze möglichst konstant gehalten.

[9] Bezogen auf 1 l 0,40 m Acetaldehydlösung bedeutet 1 ccm O_2 pro Min., innerhalb des anfänglichen Zeitintervalles von 15 Min., eine minütliche Autoxydationsgeschwindigkeit von rund $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ Mole CH_3COH.

[10] Siehe Anmerkung 13.

[11] Siehe Anmerkung 4. — Der Charakter der Emulsion drückt sich in gelegentlichen Unregelmäßigkeiten aus, wie solche z. B. die Anfangsdaten in Vers. 14 und 15 zeigen; der Einfluß der Alkalinität ist indessen auch hier im späteren Verlaufe durchaus wahrnehmbar, insbesondere daran, daß die autokatalytisch hemmende Rolle des entstehenden Oxydationsproduktes, Benzoesäure, in Vers. 14 deutlich hervortritt. — Verharzung bei Zusatz von Alkali trat nicht ein. Das Ausmaß der *Cannizzaro*-Reaktion konnte vernachlässigt werden. — In Vers. 13 oxydierten sich aus nicht ganz geklärten Umständen bloß 82% des vorgegebenen Aldehyds.

[12] Siehe Anmerkung 5.

[13] Ein Teil des Emulsionswassers wurde behufs Auflösung des Aldehyds durch Isopropylalkohol ersetzt. — Die diesbezüglichen Versuche seien gesondert zusammengefaßt; der genannte Alkohol erwies sich als so wirksamer Inhibitor, daß in Abwesenheit von Palladium die Autoxydation praktisch zur Gänze unterbunden war.

[14] Zwischen 0,1 und 0,4 n NaOH wurden Unterschiede in der Autoxydationsgeschwindigkeit nicht beobachtet, wohl eine Folge einerseits von mit der Heterogenität des Systems verbundenen Störungen (siehe Anm. 11), anderseits von voraussichtlicher OH^--Abhängigkeit der Inhibitorwirkung.

[15] Siehe Anmerkung 9.

[16] 0,75 g MgO in 50 ccm Lösung.

Sind diese Bemerkungen zutreffend, so ginge — den vorliegenden Fall etwas allgemeiner fassend — dem autoxydierenden Eingriff von Sauerstoff unter geeigneten Substratbedingungen die Umsetzung

$$O_2 + X \rightleftarrows \overline{O} \cdot O \cdot \overset{+}{X}$$

voraus, mit den Sauerstoffeingriff katalysierendem X (Anion bzw. Kation; OH^-, $Cl^- \ldots$; $Fe^{2+} \ldots$) als einem der Ionen des sich vorfindenden Schwermetallsalzes, das auf diesem Wege als Katalysator oder — richtiger — als Promotor der Autoxydation fungiert. Hierbei bleibe dahingestellt, ob nicht durch Beteiligung von X am Autoxydationsvorgang Abtrennung des dem Aldehyd-Sauerstoff benachbarten H-Atoms vom C-Atom erleichtert wird im Wege von electron transfer zwischen diesem H-Atom und dem elektronphilen X^+, in schematischer Darstellung (R = Radikal, R · H = Aldehyd):

$$R \cdot H + \overset{+}{X} \cdot O \cdot \overline{O} \rightarrow R + H^+ + X + \overline{O} \cdot O \rightarrow R + HO_2 + X \rightarrow \text{Persäure} + X.$$

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen

XXVII. Mitteilung: Versuche mit p-Hydroxy-benzoesäureester-dialkoholen

Von

A. Zinke, R. Ott, E. Leggewie, Ahmed Hassanein und G. Zankl

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingelangt am 1. Juni 1956)

Mono- und Di-hydroxymethyl-Verbindungen von p-Hydroxy-benzoesäureestern wurden dargestellt, in die entsprechenden Chlor- und Phenylamino-methyl-Derivate verwandelt, ihr Verhalten bei der Härtung studiert, die Harze zur Harzsäure verseift und deren Wiederveresterbarkeit gezeigt.

Eine im letzten Heft der Chemischen Berichte erschienene Arbeit von *W. Bengs* und *K. Friedrich*[1] veranlaßt uns, über einige noch nicht abgeschlossene Versuche mit Hydroxymethylverbindungen von p-Hydroxy-benzoesäureestern zu berichten, die wir im Rahmen und zur Ergänzung unserer Modellversuche über den Härtungsprozeß von Phenol-Formaldehyd-Harzen[2] ausführten. Die genannten Autoren versuchten durch Umsetzung von p-Hydroxy-benzoesäure bzw. ihrem Methylester mit Formaldehyd Methylolverbindungen zu gewinnen. Es gelang ihnen jedoch nicht, die gesuchten Mono- bzw. Dimethylolderivate zu erhalten. Wir haben schon vor mehreren Jahren (1951)[3] mit Versuchen ähnlicher Art begonnen, die wir seit einiger Zeit wieder fortsetzen und über die wir nachstehend kurz berichten.

Da auch unsere Versuche mit der p-Hydroxy-benzoesäure (Ia) kein positives Resultat lieferten, kondensierten wir an Stelle der freien Säure

[1] Chem. Ber. **89**, 1208 (1956).

[2] XXVI. Mitteilung: *A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie* und *K. Hössinger*, Mh. Chem. **83**, 1213 (1952).

[3] *E. Leggewie*, Inauguraldissertation Universität Graz (1953).

folgende ihrer Ester mit Formaldehyd und Lauge: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und Benzylester (Ib bis f). Die *Nipa Laboratories LTD.* London, Cardiff, stellten uns einige dieser Ausgangsstoffe zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Bei den Versuchen, den Methylester Ib mit Formaldehyd und Lauge zu kondensieren, konnten wir nur ein einziges Mal ein kristallisiertes Reaktionsprodukt erhalten; seine Analysenwerte deuten darauf hin, daß es die Dimethylolverbindung II sein dürfte. Die Monomethylolverbindung IVb ließ sich aber durch Verseifen des nach dem D. R. P. 113723 der *Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co.*[4] aus dem Methylester Ib durch Kondensation mit Formaldehyd und Salzsäure erhaltenen Mono-pseudochlorids IIIb gewinnen.

Die Darstellung der Dimethylolverbindungen V aus den Estern Ic bis f gelang nach der Reaktion von *Lederer* und *Manasse*. Es sind gut kristallisierende Verbindungen, die beim Erhitzen in harzartige Produkte, beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in die entsprechenden Pseudochloride VI übergehen. Letztere sind leicht kristallisierbar, ihre Analysenwerte stimmen aber mit den berechneten Werten zum Teil nicht gut überein. Da ihre Umsetzung mit Anilin zu den Aminen VII führt, kann jedoch nicht daran gezweifelt werden, daß sie die Pseudochloride VId bis f sind. Mit Benzylamin konnten kristallisierte Reaktionsprodukte nicht gefaßt werden.

Bei der thermischen Härtung der Dimethylolverbindungen Vd bis f wird bei Temperaturen bis etwa 160° unter Ausbildung von Ätherbrücken fast ausschließlich Wasser abgespalten. Daß die hierbei entstandenen Harze kettenförmig gebauten Verbindungen entsprechen, in denen die p-Hydroxy-benzoesäureester-Reste durch Methylenätherbrücken verknüpft sind, zeigen auch ihre Analysenwerte, die mit den berechneten gut übereinstimmen, sowie ihre Verseifung mit Chlorwasserstoff, die zu den Di-pseudochloriden VI führt. Formaldehyd wird auch bei höheren Temperaturen nur in geringer Menge frei. In Übereinstimmung mit den bei den Modellversuchen mit p-tert. Butylphenoldialkohol[5] erhaltenen Resultaten steigen auch, wie Bestimmungen nach *Fromm* und *Friedrich* bei den Härtungsprodukten des p-Hydroxy-benzoesäurebenzylesterdialkohols ergeben haben, die Molekulargewichte zunächst bis zu einem Höchstwert von etwa 2400 an. Dieser Wert entspricht einer aus 8 bis 10 Ringgliedern aufgebauten Kette der Formel IX. Bei Temperaturen über 180° tritt offenbar ein Zerfall ein, das mittlere Molekulargewicht sinkt bei Harzen der Härtungstemperatur 230° auf etwa 1400 ab.

Als Esterharze der Formel IXd bis f sind die Härtungsprodukte

[4] Chem. Zbl. **1900 II**, 795; Friedländer **6**, 136 (1900—1902).

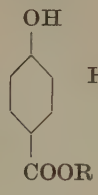
[5] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **78**, 317 (1948). — *E. Ziegler* und *I. Hontschick*, Mh. Chem. **78**, 325 (1948).

durch methylalkoholische Kalilauge zur Harzsäure IXa verseifbar. Die Verseifungsprodukte sind in wäßriger Sodalösung löslich, ihre Analysenwerte entsprechen den für die Formel IXa berechneten Werten. Die Überführung dieser Harzsäure in den Methylester IXb gelingt durch Erhitzen mit Methanol unter Druck auf etwa 90 bis 110°.

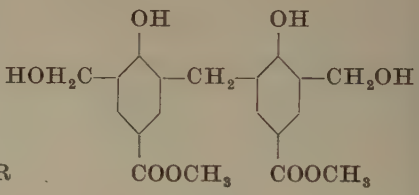
Die Ergebnisse obiger Modellversuche stimmen mit den bei der Härtung p-alkylierter Phenoldialkohole erhaltenen Resultaten im wesentlichen überein. Die Versuche werden noch ausgebaut, über die weiteren Ergebnisse wird später ausführlicher berichtet werden.

Formelübersicht

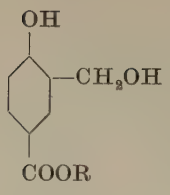
a: R = H
b: R = CH_3
c: R = C_2H_5
d: R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
e: R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
f: R = $CH_2 \cdot C_6H_5$



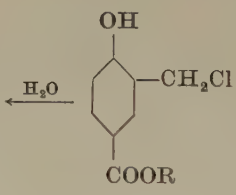
(I)



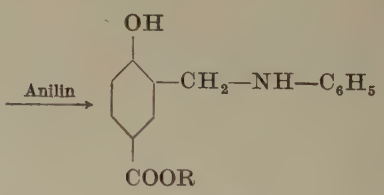
(II)



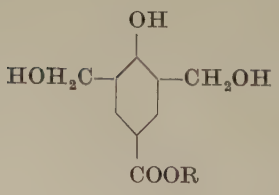
(IV)



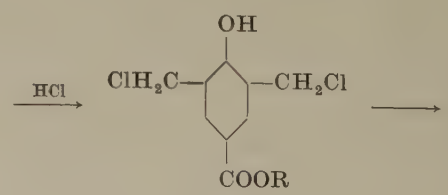
(III)



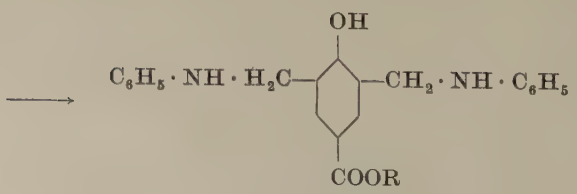
(VIII)



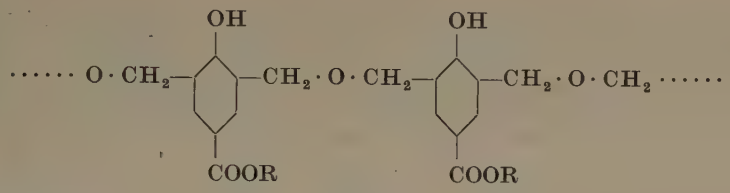
(V)



(VI)



(VII)



(IX)

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: *M. Sobotka* und *R. Kretz*

Dialkohol des p-Hydroxybenzoesäureäthylesters Vc

5 g Ic wurden in 11 ml 12%iger kalter Natronlauge gelöst und mit 6 g 30%iger Formaldehydlösung 3 Tage bei 45° kondensiert. Nach dem Abkühlen wurde die gelbrötliche Lösung tropfenweise vorsichtig unter kräftigem Umschütteln mit 15%iger Essigsäure bis zum Neutralpunkt versetzt. Die entstandene Emulsion schied nach einiger Zeit ein gelbes Öl aus, das mehrmals mit Wasser gewaschen und noch 7 Stdn. mit Wasser stehen gelassen wurde. Dann schüttelt man mit einer Wasser-Äther-Mischung und dunstet die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung im Vak. ab. Der schwach gelbe, etwas klebrige, nun aber in Äther schwer lösliche Rückstand wurde 3mal mit Äther ausgeschüttelt und die so erhaltene weiße Masse mehrfach aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 139°; in Alkohol, Essigester, Chloroform leicht, in Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff schwerer löslich; violette Eisen(III)-chloridreaktion.

$C_{11}H_{14}O_5$ (226,2). Ber. C 58,40, H 6,24, OC_2H_5 19,91.
Gef. C 58,77, H 6,29, OC_2H_5 19,07.

Dialkohol des p-Hydroxybenzoesäure-n-propyl- und n-butylesters Vd und Ve

Reaktionsansatz mit Id bzw. Ie wie oben, Kondensationsdauer bis zur beginnenden Orangegelbfärbung (3, meist 4 Tage; die Farbe des Kondensationsproduktes ist bedeutend heller als bei Vc). Das wie oben abgeschiedene, oft schon Kriställchen enthaltende Öl wurde häufig mit mehrmals erneuertem Wasser kräftig durchgeschüttelt, dann 1 bis 2 Tage mit Wasser stehen gelassen, wodurch es zu einer teils kristallisierten festen Masse erstarrte. Diese wurde im Vak. getrocknet, mit wenig Benzol angerieben und das so erhaltene kristalline Produkt abwechselnd aus viel Wasser und wenig Benzol oder Benzol-Petroläther umkristallisiert. Aus den beim Waschen abgegossenen Lösungen lassen sich durch Aussalzen mit Natriumchlorid weitere Mengen (etwa 30%) schon sehr reinen kristallisierten Dialkohols gewinnen. Gesamtausbeute etwa 3 g.

Dialkohol des n-Propylesters Vd: Farblose Nadeln, aus Benzol-Petroläther auch Plättchen, Schmp. 131 bis 132°. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff lösen kalt ziemlich, heiß gut; Wasser kalt etwas, heiß gut; Alkohol schon kalt sehr leicht.

$C_{12}H_{16}O_5$ (240,2). Ber. C 59,99, H 6,71. Gef. C 59,90, H 6,64.

Dialkohol des n-Butylesters Ve: Farblose Nadeln, Schmp. 102°. Löslichkeiten ähnlich wie bei Vd.

$C_{13}H_{18}O_5$ (254,3). Ber. C 61,40, H 7,14. Gef. C 61,48, H 7,38.

Dialkohol des p-Hydroxybenzoesäurebenzylesters Vf

Reaktionsansatz: 5 g Ester If in 30 g 30%iger Formalinlösung und 7,5 ml 12%iger Lauge gelöst. Reaktion und Aufarbeitung wie bei Ve und d. Die Waschlösungen enthalten jedoch wegen der geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser nur unbedeutende Mengen von Vf. Umkristallisieren abwechselnd aus Alkohol-Wasser oder sehr viel Wasser und Benzol-Wundbenzin. Farblose Nadeln, Schmp. 131°. Löslichkeiten ähnlich wie bei Vd; bläulichviolette Fe(III)-chloridreaktion.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288,3). Ber. C 66,66, H 5,59. Gef. C 66,56, H 5,67.

Kondensationsprodukt des p-Hydroxy-benzoesäure-methylesters (II?)

8 g Methylester Ib wurden mit 15 ml 13%iger Natronlauge und 8 ml 30%iger Formaldehydlösung 3 Tage bei 47° kondensiert, wobei die Lösung kräftig rot wird. Das beim Neutralisieren abgeschiedene orange gefärbte Öl löst sich beim Schütteln mit der Äther-Wasser-Mischung nicht vollständig, es bleibt ein rotes Harz zurück. Man dunstet die getrocknete Ätherlösung im Vak. ein und kristallisiert den gelben Rückstand aus Benzol um. Blaßgelbe Nadeln, die durch Natronlauge oder Ammoniak intensiv gelb gefärbt werden.

$C_{19}H_{20}O_8$? (376,4). Ber. C 60,64, H 5,35. Gef. C 61,30, H 5,73.

Monopseudochlorid des p-Hydroxy-benzoesäure-methyl- bzw. n-propylesters IIIb bzw. IIId

In die Suspension von 1 g feingepulvertem Ester Ib bzw. Id in einer Mischung von 2,12 g bzw. 4 g 36%igem Formalin und 10 g 37%iger Salzsäure wurde etwa $1^1/_4$ bis 2 Stdn. trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das kristallisierte Reaktionsprodukt wurde im Luftstrom getrocknet und mehrfach aus Benzol-Wundbenzin umkristallisiert.

IIIb. Weiße Nadeln, Schmp. 146°.

$C_9H_9O_3Cl$ (200,6). Ber. C 53,88, H 4,52. Gef. C 53,99, H 4,78.

IIId. Weiße Nadeln, Schmp. 124°.

$C_{11}H_{13}O_3Cl$ (228,7). Ber. C 57,77, H 5,73. Gef. C 58,16, H 5,61.

Monoalkohol des p-Hydroxy-benzoesäure-methylesters IVb

Das Pseudochlorid IIIb wurde mit Wasser gekocht, bis es sich vollständig löste. Aus der filtrierten erkalteten Lösung schied sich der Monoalkohol IVb in langen farblosen Nadeln ab. Zur Analyse wurde aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 148°.

$C_9H_{10}O_4$ (182,2). Ber. C 59,34, H 5,53. Gef. C 59,16, H 5,73.

Dipseudochlorid des p-Hydroxy-benzoesäure-propyl-, -butyl- und -benzylesters VId, e und f

a) *Darstellung in konz. Salzsäure:* In die Suspension von 1 g Dialkohol Vd bzw. Vf in 100 ml bei 0° gesättigter Salzsäure wurde unter Eiskühlung

6 bis 8 Stdn. ein trockener HCl-Strom eingeleitet. Nach 12stünd. Stehen wurde mehrmals aus Cyclohexan umkristallisiert.

Bei Vf schied sich aus dem Salzsäurefiltrat nach längerem Stehen eine kristallisierte, chlorhaltige Verbindung ab, die jedoch dem Schmp. und den Eigenschaften nach mit der anderen nicht identisch ist.

b) *In Benzol:* In eine Suspension von 1,5 g Dialkohol Vd bzw. Ve bzw. Vf in etwa 50 ml Benzol wurde unter Zufügen von $ZnCl_2$, Ausschluß von Feuchtigkeit und kräftigem Rühren (bei Vd und Ve 2 Stdn., bei Vf nur 40 Min.) ein trockener HCl-Strom eingeleitet, wobei die Substanzen nach etwa 15 bis 20 Min. in Lösung gehen. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit wurde bei Vd und Ve im Vak. stark eingeengt und Wundbenzin zugefügt. Die hierdurch abgeschiedenen Kristalle wurden wiederholt aus Benzol-Wundbenzin umkristallisiert.

Bei Vf wurde das Benzol vollständig entfernt, der kristalline Rückstand mit Wundbenzin ausgezogen, wobei nur ein Teil in Lösung geht. Die durch Abdunsten des Wundbenzins erhaltenen Kristalle wurden mehrmals aus Wundbenzin umkristallisiert.

Der in Wundbenzin unlösliche Anteil ist kristallin und enthält Chlor, ist jedoch mit der durch Abdunsten erhaltenen Verbindung nicht identisch.

Bis-chlormethyl-p-hydroxy-benzoesäure-propylester VId: Weiße Nadeln, Schmp. 125°.

$C_{12}H_{14}O_3Cl_2$ (277,2).	Ber.	C 52,00,		H 5,10,		Cl 25,58.
nach a	Gef.	C 52,97,	53,13,	H 5,50,	5,47.	
nach b	Gef.	C 52,68,	53,17,	H 5,29,	5,32,	Cl 23,99.

Bis-chlormethyl-p-hydroxy-benzoesäure-butylester VIe: Weiße Plättchen, Schmp. 102°.

$C_{13}H_{16}O_3Cl_2$ (291,2). Ber. C 53,62, H 5,54, Cl 24,35.
Gef. C 53,80, H 5,73, Cl 24,03.

Bis-chlormethyl-p-hydroxy-benzoesäure-benzylester VIf: Weiße Nadeln, Schmp. 103°.

$C_{16}H_{14}O_3Cl_2$ (325,2).	Ber.	C 59,09,		H 4,34,		Cl 21,81.
nach a	Gef.	C 60,07,	59,93,	H 4,81,	4,77.	
nach b	Gef.	C 60,64,		H 4,86,		Cl 20,22, 20,79.

Phenylaminomethyl-p-hydroxy-benzoesäure-methylester VIII

1 g Chlormethyl-p-hydroxy-benzoesäure-methylester III wurde mit 5 ml frisch destilliertem Anilin am Wasserbad bis zur Orangerotfärbung (etwa 20 Min.) erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Äther versetzt und nach 1stünd. Stehen das abgeschiedene Anilinhydrochlorid (0,63 g, fast theoret. Menge) abfiltriert, der Äther abgedunstet, der Rückstand mit 40 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die abgeschiedenen gelblichen Nadeln (1,2 g) wurden erst aus Äther-Petroläther und schließlich aus Cyclohexan umkristallisiert. Schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, Schmp. 99°; Äther, Alkohole, Benzol, Aceton, Essigester lösen schon kalt leicht, Cyclohexan kalt wenig, warm gut, Benzin, Petroläther wenig.

$C_{15}H_{15}O_3N$ (257,3). Ber. N 5,44. Gef. N 5,71.

Bis-phenylaminomethyl-p-hydroxy-benzoesäure-n-propylester VIId

Reaktionsansatz: 0,9 g VId, 5 ml Anilin; Reaktion und Aufarbeitung wie oben (Anilinhydrochlorid 0,81 g). Rohausbeute 0,96 g. Umkristallisiert aus Cyclohexan; schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, Schmp. 93 bis 94°. Löslichkeiten ähnlich wie oben.

$C_{24}H_{26}O_3N_2$ (390,5). Ber. N 7,17. Gef. N 7,10.

Bis-phenylaminomethyl-p-hydroxy-benzoesäure-benzylester VIIf

Reaktionsansatz: 0,6 g VIf, 5 ml Anilin, Reaktion und Aufarbeitung wie bei VIII (Anilinchlorhydrat 0,46 g), Rohprodukt 0,66 g, nach 2maligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, Schmp. 116°. Löslichkeiten ähnlich wie bei VIII.

$C_{28}H_{26}O_3N_2$ (438,5). Ber. N 6,39. Gef. N 6,29, 6,44.

Härtung der Dialkohole Vd bis f

Versuchsanordnung wie früher bei *Zinke* und *Ziegler*[5] angegeben. Bei Vd und Ve entspricht der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 130 bis 135° nach etwa $2^1/_2$ Stdn., bei Vf nach etwa $3^1/_2$ Stdn. 1 Mol Wasser pro Mol Dialkohol. Die laufende qualitative Prüfung auf Formaldehydabspaltung war stets negativ. Die erhaltenen Harze sind fast farblose, amorphe, glasartige Massen, die beim Zerreiben ein stark elektrisches Pulver geben. Mit Eisen(III)-chlorid zeigen sie keine Farbreaktionen mehr.

Härtungsprodukt IXd: $(C_{12}H_{14}O_4)_n$. Ber. C 64,85, H 6,35.
Gef. C 64,63, H 6,39.

Härtungsprodukt IXe: $(C_{13}H_{16}O_4)_n$. Ber. C 66,07, H 6,83.
Gef. C 66,02, H 7,01.

Härtungsprodukt IXf: $(C_{16}H_{14}O_4)_n$. Ber. C 71,10, H 5,22.
Gef. C 70,96, H 5,36.

Die Ergebnisse der Härtung bei verschiedenen Temperaturen zeigt nachfolgende Übersicht. 1 g Dialkohol Vf wurde nacheinander je $^1/_2$ Std. auf die angegebenen Temperaturen erhitzt, jeweils der Gewichtsverlust und jodometrisch der abgespaltene Formaldehyd bestimmt, das abgespaltene Wasser aus der Differenz ermittelt. Die Farbe des Harzes ist bei 135° durchsichtig rosa, bei 165° undurchsichtig gelbrosa, bei 200° dunkelrosa und schließlich dunkelbraun bei 230°.

Temp. °C	Zeit Std.	Jeweilige Summe der abgespaltenen Mole je Mol-Dialkohol		Gefundenes Mol.-Gew.
		H_2O	Formaldehyd	
135	$^1/_2$	0,834	0,001	
150	1	0,954	0,005	1069
165	$1^1/_2$	1,009	0,022	
180	2	1,109	0,034	2314, 2540
200	$2^1/_2$	1,229	0,047	
215	3	1,369	0,069	
230	$3^1/_2$	1,649	0,086	1400, 1415

Wie die erstgenannten Versuche zeigen, ist die Menge der Abspaltungsprodukte bei den einzelnen Temperaturstufen auch von der Dauer des Erhitzens abhängig.

Alkalische Verseifung der Harze IXe und IXf zur Harzsäure IXa

9 g feingepulvertes Harz wurde mit 550 g 5%iger methylalkohol. Lauge auf dem Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei es sich nach $^1/_4$ Std. vollständig löste. Neutralisieren mit verd. Salzsäure ergab einen gelatinösen, gelblichweißen Niederschlag, der nach gründlichem Waschen und Trocknen im Vak. sofort bzw. nach Umfällen aus Dioxan-Wundbenzin zur Analyse gebracht wurde. Rosastichig-weißes Pulver, erweicht ab 85°.

$(C_9H_8O_4)_n$. Ber. C 60,00, H 4,48.
IXa aus IXe. Gef. C 59,79, H 5,17.
IXa aus IXf. Gef. C 60,97, H 5,17.

Veresterung der Harzsäure IXa mit Methanol

0,2 g feingepulvertes Harz IXa wurden mit 10 ccm absol. Methanol im Bombenrohr $2^1/_2$ Stdn. auf 90 bis 110° erhitzt und das Reaktionsprodukt direkt zur Methoxylbestimmung verwendet; erweicht ab etwa 150°.

$(C_{10}H_{10}O_4)_n$. Ber. OCH_3 15,98. Gef. OCH_3 14,77.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. X

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung des Anilins und der Chloraniline in salzsaurer Lösung[1]

Von

H. Schmid und **E. Hallaba**

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Wien und dem Department of Chemical Engineering of the Alexandria University

(Eingelangt am 16. Juni 1956)

Es werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Chlorionkatalyse der Diazotierung von Anilin, o-, m-, p-Chloranilin bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt. Es wird bewiesen, daß die zeitbestimmende Reaktion dieser Diazotierungen die Nitrosierung der nicht ionisierten Amine mittels Nitrosylchlorid ist. Die Aktivierungsenthalpie, die freie Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie werden für die Nitrosierung der aromatischen Amine durch Nitrosylchlorid ermittelt. Dispersionseffekt, elektromerer und induktomerer Effekt dieser Nitrosierungsreaktionen werden diskutiert. Die gefundene Beziehung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung zur Basenstärke der aromatischen Amine wird im Zusammenhalt mit der analogen Beziehung anderer Reaktionen erörtert und damit die Verwandtschaft von Reaktionen aufgezeigt, die anscheinend grundverschieden von den Diazotierungsreaktionen sind.

Im Anschlusse an die kinetischen Ergebnisse der Diazotierung des Anilins, die der eine von uns *(H. Schmid)* in 10 Veröffentlichungen[2]

[1] Originalmitteilung der Tagung des Vereines österreichischer Chemiker und der Gesellschaft deutscher Chemiker in Salzburg, 27. April 1956; siehe Österr. Chem.-Ztg. **57**, 141 (1956). Angew. Chem. **68**, 387 (1956).

[2] I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III. *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim. Roma **II**, 484 (1938). — IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). — V. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829 (1953). — VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 842 (1953). — VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954). Zusammen-

niedergelegt hat, wurde nun das kinetische Studium der Diazotierung substituierter Aniline in Angriff genommen. Zunächst war die Diazotierung der Chloraniline in salzsaurer Lösung Gegenstand unserer Forschungen. Bereits im Jahre 1937 eruierte der eine von uns *(H. Schmid)* mit *G. Muhr*[2, I] unter einer Anzahl kinetischer Ergebnisse den folgenden Geschwindigkeitsterm für die Diazotierung des Anilins in salzsaurer Lösung:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \varkappa [C_6H_5NH_3^+][HNO_2][Cl^-], \qquad (1)$$

der im Zusammenhalt mit der Bruttoreaktion

$$C_6H_5NH_3^+ + HNO_2 = C_6H_5N_2^+ + 2\,H_2O$$

als Geschwindigkeitsgesetz der Chlorionkatalyse der Diazotierung anzusprechen ist.

Unser Geschwindigkeitsgesetz wurde zuerst von *L. P. Hammett*[3] in der Weise interpretiert, daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung die Nitrosierung des nicht ionisierten Anilins durch Nitrosylchlorid ist, nachdem unsere Geschwindigkeitsgleichung in folgender Weise transformiert werden kann:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \varkappa \frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H^+]}[HNO_2][H^+][Cl^-],$$

$$= \varkappa \frac{K}{K_1}[C_6H_5NH_2][NOCl],$$

$$= \varkappa_1 [C_6H_5NH_2][NOCl],$$

$$\text{wenn } K_1 = \frac{[C_6H_5NH_2][H^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} \text{ und } K = \frac{[HNO_2][H^+][Cl^-]}{[NOCl]}.$$

Die gleiche Geschwindigkeitsgleichung fanden *H. Schmid* und *V. Schubert*[2, II] im Jahre 1937 für die Diazotierung des Anilins in bromwasserstoffsaurer Lösung[4], *H. Schmid* und *R. Pfeifer*[2, III, V, VI] im Jahre 1938 für die Reaktion des Ammoniumions mit salpetriger Säure in salzsaurer und bromwasserstoffsaurer Lösung und für die Reaktion des Glyciniumions mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung. Ebenso

---

fassender Bericht: *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 565, 683 (1954). — VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 668 (1955). — IX. *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Mh. Chem. **86**, 904 (1955).

[3] *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry. New York-London: Mc. Craw-Hill Book Company. 1940.

[4] Diese von *C. K. Ingold* im Jahre 1952 mitgeteilte Geschwindigkeitsgleichung ist also von uns bereits im Jahre 1937 veröffentlicht worden. *C. K. Ingold*, Bull. soc. chim. France, 5. série **19**, 667 (1952). Eine weitere Berichtigung der Angaben *Ingold*s findet sich in *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 347 (1952) und in *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 425 (1954), Anm. 5.

fanden wir nun das analoge Zeitgesetz für die Diazotierung von o-, m- und p-Chloranilin in salzsaurer Lösung.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte wie früher, nämlich in der Weise, daß der chemische Vorgang in geeigneten Abständen nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge gestoppt und der entstandene Azofarbstoff mittels des *Hilger*-Absorptiometers quantitativ bestimmt wurde. Wie aus den nachfolgenden 8 Tabellen zu ersehen ist, sind bei Variation der Konzentrationen der salpetrigen Säure und des aromatischen Amins von 0,125 bis 2 Millimolen je Liter Lösung, der Salzsäurekonzentration von 0,2 bis 0,4 Molen je Liter Lösung und bei Variation der Reaktionszeit von $^1/_4$ bis 3 Min. bei der jeweiligen Temperatur 0°, 10°, 15° und 25° C die $\varkappa$-Werte praktisch[5] konstant, somit ist unter den erwähnten Bedingungen unser Geschwindigkeitsgesetz der Chlorionkatalyse gültig.

Tabelle 1

Anilin

(HCl) = 0,2 Mol je Liter

Temperatur °C	$(C_6H_5NH_3^+)$ $.10^3$	(HNO_2) $.10^3$	Zeit Min.	$(C_6H_5N_2^+)$ $.10^6$	$\varkappa$ (je Min.) $.10^{-1}$
0	2	2	1	144	19,4
			2	256,7	18,4
	2	1	1	64,2	16,2
			2	118	16,5
10	2	1	1	180,4	52,1
			2	321	52,7
	1	1	1	92	50,7
	1	2	1	189	55,6
15	2	1	1	283	90,3
			2	451	85,8
	1	1	1	151	89,0
			2	258,5	87,4
25	1	1	1	347	266
			2	506,6	257
	1	2	0,5	385,1	273
			1	589,8	270

[5] Über den Einfluß der ionalen Konzentration auf die $\varkappa$-Werte siehe Anm. 13.

Tabelle 2

Anilin

(HCl) = 0,4 Mol je Liter

Temperatur °C	$(C_6H_5NH_3^+)$ $.10^3$	(HNO_2) $.10^3$	Zeit Min.	$(C_6H_5N_2^+)$ $.10^6$	$\varkappa$ (je Min.) $.10^{-1}$
0	1	1	1	55,5	14,7
			2	102,4	14,3
	0,5	0,5	1	12,5	12,8
			2	24,5	12,9
	1	1	1	57,3	15,2
			2	102,3	14,3
10	1	1	1	168,3	50,5
			2	283	49,3
	0,5	2	1	163	51,5
			2	253	47,3
15	1	1	0,5	145,7	85,3
			1	246,4	81,8
	1	0,5	0,5	72,8	81,5
	0,5	1	0,5	76,3	86,0
			1	131,8	82,5
	0,5	2	1	234,2	84,3
			2	347	82,8
15	1	0,5	0,5	178	244
	1	1	0,25	201,3	252
			0,5	326,2	242
	0,5	0,5	0,5	104	263

Tabelle 3

o-Chloranilin

(HCl) = 0,2 Mol je Liter

Temperatur °C	(o-Cl $C_6H_4NH_3^+$) $.10^3$	(HNO_2) $.10^3$	Zeit Min.	(o-Cl $C_6H_4N_2^+$) $.10^6$	$\varkappa$ (je Min.) $.10^{-3}$
0	0,25	0,25	0,5	45,4	8,85
			1	78,4	9,15
	0,25	0,125	1	45,4	10,15
	0,125	0,125	2	40,1	9,45
			3	50,3	8,98
10	0,25	0,25	0,25	64,8	28,0
			0,5	98,9	26,2
	0,25	0,125	0,5	55,7	27,5
			1	83	27,5

(Fortsetzung der Tabelle 3)

Temperatur ° C	(o-Cl $C_6H_4NH_3^+$) .10^3	(HNO_2) .10^3	Zeit Min.	(o-Cl $C_6H_4N_2^+$) .10^6	$\varkappa$ (je Min.) .10^{-3}
15	0,25	0,25	0,25	85,2	41,4
			0,5	128,5	42,25
	0,25	0,125	0,25	44,3	38,8
			0,5	72,7	42,3
	0,125	0,125	0,5	43,2	42,3
25	0,25	0,25	0,25	145,3	111
			0,5	181,6	106
	0,25	0,125	0,25	79,5	100,5
	0,125	0,125	0,25	51,1	110,9
			0,5	75	120

Tabelle 4

o-Chloranilin

(HCl) = 0,4 Mol je Liter

Temperatur ° C	(o-Cl $C_6H_4NH_3^+$) .10^3	(HNO_2) .10^3	Zeit Min.	(o-Cl $C_6H_4N_2^+$) .10^6	$\varkappa$ (je Min.) .10^{-3}
0	0,25	0,25	1	119,4	9,15
			0,5	78,4	9,15
	0,25	0,125	0,5	40,9	8,65
			1	65,9	8,9
	0,125	0,125	1	38,6	8,95
			2	60,3	9,3
10	0,25	0,25	0,25	100	26,6
			0,5	143,3	26,8
	0,25	0,125	0,25	55,7	26,0
			0,5	81,8	26,6
	0,125	0,125	0,25	30,7	26,1
			0,5	50	26,6
15	0,25	0,25	0,25	122,7	38,5
			0,5	167,1	40,3
	0,25	0,125	0,25	69,3	38,5
			0,5	95,5	38,4
	0,125	0,125	0,25	39,7	37,3
			0,5	61,4	38,6
25	0,25	0,25	0,25	175	93,4
	0,25	0,125	0,25	104	99,8
	0,125	0,125	0,25	68,1	95,8
			0,5	88,6	97,5

Tabelle 5

m-Chloranilin

(HCl) = 0,2 Mol je Liter

Temperatur ° C	(m-Cl $C_6H_4NH_3^+$) $.10^3$	(HNO_2) $.10^3$	Zeit Min.	(m-Cl $C_6H_4N_2^+$) $.10^6$	$\varkappa$ (je Min.) $.10^{-2}$
0	0,5	0,5	0,5	36,0	15,5
			1	68,2	15,8
	0,5	0,25	0,5	17,4	14,9
			1	34,7	15,7
10	0,5	0,5	0,5	105	53,3
			1	176,9	54,8
	0,25	0,5	0,5	56,2	54,0
			1	95,9	54,6
	0,25	0,25	0,5	28,1	50,5
			1	52,9	53,6
15	0,5	0,5	0,25	89,3	87,0
			0,5	155,3	90,1
	0,5	0,25	0,5	84,3	91,0
			1	132,2	89,0
	0,25	0,25	0,5	44,6	87,1
			1	77,7	90,0
25	0,5	0,5	0,25	185,1	235,0
			0,5	264,4	225,0
	0,25	0,5	0,5	155,3	239,5
	0,25	0,25	0,25	54,5	223,0
			0,5	90,9	228,5

Tabelle 6

m-Chloranilin

(HCl) = 0,4 Mol je Liter

Temperatur ° C	(m-Cl $C_6H_4NH_3^+$) $.10^3$	(HNO_2) $.10^3$	Zeit Min.	(m-Cl $C_6H_4N_2^+$) $.10^6$	$\varkappa$ (je Min.) $.10^{-2}$
0	0,5	0,5	0,5	68,2	15,8
			1	126,5	17,0
	0,5	0,25	0,5	34,7	15,6
			1	62	15,3
10	0,5	0,5	0,5	175,2	54,0
			1	247,9	49,2
	0,5	0,25	0,5	92,6	51,3
			1	147,1	54,0
	0,25	0,25	0,5	49,6	49,6
			1	87,6	54,0

(Fortsetzung der Tabelle 6)

Temperatur °C	(m-Cl $C_6H_4NH_3^+$) $.10^3$	(HNO_2) $.10^3$	Zeit Min.	(m-Cl $C_6H_4N_2^+$) $.10^6$	$\varkappa$ (je Min.) $.10^{-2}$
15	0,5	0,5	0,5	241,4	93,4
			0,25	147,1	83,5
	0,25	0,5	0,5	128,9	85,0
			1	186,8	90,5
	0,25	0,25	0,5	79,3	92,9
			1	115,7	86,2
25	0,5	0,5	0,25	261,6	219,0
			0,5	340,5	213,8
	0,25	0,25	0,25	86,1	210,0
			0,5	132,2	224,5

Tabelle 7

p-Chloranilin

(HCl) = 0,2 Mol je Liter

Temperatur °C	(p-Cl $C_6H_4NH_3^+$) $.10^3$	(HNO_2) $.10^3$	Zeit Min.	(p-Cl $C_6H_4N_2^+$) $.10^6$	$\varkappa$ (je Min.) $.10^{-2}$
0	1	1	1	107,3	6,00
			2	197,2	6,15
	1	0,5	1	53,7	5,82
	0,5	0,5	1	26,6	5,63
			2	50,9	5,66
	0,5	0,25	1	13,0	5,52
			2	24,8	5,26
10	1	1	0,5	157,8	18,75
			1	271,3	18,65
	0,5	1	1	151,4	19,7
	0,5	0,5	1	78,8	18,7
15	1	1	0,5	239,7	31,6
			1	375,4	30,0
	0,5	0,5	0,5	66,25	30,6
			1	116,8	30,5
25	1	0,5	0,25	166,8	89,8
			0,5	265,1	89,5
	0,5	0,5	0,25	94,6	93,3
			0,5	157,8	92,2

Tabelle 8
p-Chloranilin
(HCl) = 0,4 Mol je Liter

Temperatur °C	(p-Cl $C_6H_4NH_3^+$) $\cdot 10^3$	(HNO_2) $\cdot 10^3$	Zeit Min.	(p-Cl $C_6H_4N_2^+$) $\cdot 10^6$	$\varkappa$ (je Min.) $\cdot 10^{-2}$
0	0,5	0,5	0,5	26,0	5,49
			1	50,9	5,68
			2	96,2	5,96
	1	1	1	186,2	5,60
			2	315,5	5,75
	0,5	0,25	1	24,8	5,44
			0,5	13,0	5,32
10	1	1	0,5	246	16,3
			1	407	17,2
	0,5	0,5	1	126	16,9
	0,5	1	1	218	16,3
15	1	1	0,5	363	28,5
			1	536	29,0
	1	0,5	1	303	28,5
	0,5	0,5	1	183	28,9
25	1	1	0,5	631	85,5
			1	770	83,8
	0,5	0,5	0,25	145	81,9
			0,5	224	81,3

Tabelle 9 zeigt die Mittelwerte von $\varkappa$, die auf die Sekunden bezogen sind, für die ionale Konzentration 0,4 (also für 0,2 normale Salzsäure) im Zusammenhalt mit der Basenkonstante $K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$ bei 25° C.

Tabelle 9

	° C	Anilin	p-Chloranilin	m-Chloranilin	o-Chloranilin
$\varkappa$ (je Sek.)	0	2,9	9,5	25,8	155
	10	8,8	31,6	89	455
	15	14,7	51	148	690
	25	44,4	152	384	1828
$K_b \cdot 10^{12}$	25	397	84,5	28,8	4,3

Wir sehen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$ untereinander sehr differieren. Je schwächer die Base ist, desto größer ist der Geschwindigkeitskoeffizient $\varkappa$. Je schwächer die Base ist, desto größer ist aber auch

die Konzentration des nicht ionisierten Amins. Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Reaktion des nicht ionisierten Amins und nicht die des entsprechenden Ions zeitbestimmend ist und im Zusammenhalt mit unserer Geschwindigkeitsgleichung (1), daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung die Nitrosierung des nicht ionisierten Amins durch das Nitrosierungsmittel Nitrosylchlorid ist. Berücksichtigung der *Brönsted*schen Theorie über die Einführung der Aktivitäten in die Geschwindigkeitsgleichung führt zu folgender Beziehung zwischen Diazotierungsgeschwindigkeit und Aktivitäten[6]

$$\frac{d(RN_2^+)}{dt} = \varkappa' \, a_{RNH_2} [NOCl]. \qquad (2)$$

Bei Einführung von

$$K_1 = \frac{a_{RNH_2} a_{H^+}}{a_{RNH_3^+}}$$

und dem Hydrolysengleichgewicht des Nitrosylchlorids[7]

$$K = \frac{[HNO_2] \, a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}{[NOCl] \cdot a_{H_2O}}$$

ergibt sich[6]:

$$\frac{d(RC_6H_4N_2^+)}{dt} = \varkappa' \frac{K_1}{K} \frac{\gamma_{RNH_3^+}}{\gamma_{H^+}} \frac{\gamma^2_{HCl}}{a_{H_2O}} [RNH_3^+] \, [HNO_2] \, [Cl^-].$$

Im Zusammenhalt mit Gl. (1) errechnet sich[6]

$$\varkappa' = \frac{\varkappa K a_{H_2O} \gamma_{H^+}}{K_1 \gamma^2_{HCl} \cdot \gamma_{RNH_3^+}}. \qquad (3)$$

Die Konstanten der Nitrosylchloridhydrolyse K sind nach den Messungen von *H. Schmid, A. Maschka* und *K. Ableidinger*[7] in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Temperatur °C	25	15	$\cdot 10^8$	5	0^8
K	880	1150	1327	1540	1800

Die Hydrolysenkonstante K_1 für Anilin und o-Chloranilin wurde bei verschiedenen Temperaturen von *K. J. Pedersen*[9] für m- und p-Chloranilin bei 25° C von *G. Williams* und *F. G. Soper*[10], bei 15° C von *J. N.*

[6] *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 569, 570, 571 (1954).

[7] *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 171 (1941). — *H. Schmid* und *K. Ableidinger*, siehe *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 435 (1954) und Chem.-Ztg. **78**, 570, 571 (1954).

[8] K bei 0° C und 10° C wurde aus den Meßresultaten bei 5°, 15° und 25° C berechnet.

[9] *K. J. Pedersen*, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **14**, 9 (1937); **15**, 3 (1937).

[10] *G. Williams* und *F. G. Soper*, J. Chem. Soc. London **1930**, 2469.

Brönsted und *H. C. Duus*[11] bestimmt. Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von *H. Schmid* und *A. Aboul Seoud*[12] liegt der Unterschied der Quotienten der Aktivitätskoeffizienten $\frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{C_6H_5NH_3^+}}$ von 1 bei der Salzsäurekonzentration 0,2 innerhalb der Fehlergrenze kinetischer Messungen. Es kann also dieser Quotient für die Salzsäurekonzentration 0,2 eins gesetzt werden[13]. Aus Gl. (3) und den Daten der Tabelle 9 errechnen sich nun folgende Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa'$ für die Reaktion des nicht ionisierten Amins mit dem Nitrosierungsmittel Nitrosylchlorid (Tabelle 11).

Während sich die Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$ des Anilins und der Chloraniline voneinander sehr unterscheiden, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa'$ in derselben Größenordnung (10^9). Im Gegensatz

Tabelle 11

Amin	Temperatur °C	[14] $K_b \cdot 10^{12}$	$\varkappa'$ (je Sek.) 10^{-8}	ΔG^* cal	ΔH^*
o-Chloranilin	0	1,215	4,8	5077	4950
	10	2,135	7,3	5055	
	15	2,75	8,1	5096	
	25	4,33	11,6	5077	
m-Chloranilin	0				
	10				
	15	15,6	9,8	4985	
	25	28,8	16,3	4876	
p-Chloranilin	0				
	10				
	15	53,8	11,6	4886	
	25	84,5	18,9	4789	
Anilin	0	133,5	10,1	4680	4560
	10	217,0	14,3	4675	
	15	270,0	16,8	4677	
	25	397	26,0	4601	

[11] *J. N. Brönsted* und *H. C. Duus*, Z. physik. Chem. **117**, 299 (1925).

[12] Siehe *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 571 (1954) und Dissertation von *A. Aboul Seoud*, Alexandria-University (1955).

[13] Bei höherer ionaler Konzentration (höherer Salzsäurekonzentration) steigt der Quotient der Aktivitätskoeffizienten $\frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{RNH_3^+}}$ über 1, daher sinkt nach Gl. (3) der Geschwindigkeitskoeffizient $\varkappa$ bei mehr als 0,2 n Salzsäure mit steigender Salzsäurekonzentration.

[14] $K_b = \frac{K_W}{K_1}$.

zu $\varkappa$ steigen die Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa'$ mit zunehmender Basenstärke. Der Logarithmus der $\varkappa'$-Werte steht in linearer Beziehung zum Logarithmus der Basenkonstante der Amine. Für 25° C besteht folgende Beziehung:

$$\log \varkappa' = 11{,}089 + 0{,}178 \log K_b, \tag{4}$$

$$\varkappa' = 1{,}227 \cdot 10^{11} K_b^{0{,}178}. \tag{4a}$$

Tabelle 12 zeigt eine Gegenüberstellung der gefundenen und der nach Gl. (4) errechneten Werte von $\varkappa'$.

Tabelle 12

25° C	$K_b \cdot 10^{12}$	$\log \varkappa'$		$\varkappa' \cdot 10^{-8}$	
		gef.	ber.	gef.	ber.
o-Chloranilin	4,3	9,06	9,06	11,6	11,6
m-Chloranilin	28,8	9,21	9,21	16,3	16,3
p-Chloranilin	84,5	9,28	9,29	18,9	19,7
Anilin	397	9,41	9,41	26,0	26,0

Die $\varkappa'$-Werte stehen zur freien Aktivierungsenthalpie in der Beziehung[15]

$$\varkappa' = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}.$$

Die daraus errechneten freien Aktivierungsenthalpien finden sich in der Tabelle 11[16].

Die freien Aktivierungsenthalpien, die mit fallender Basenstärke ansteigen, stehen in linearer Beziehung zu dem Logarithmus der Basenkonstante. Für 25° C errechnet sich aus der Gl. (4) für $\varkappa'$ und K_b

$$\Delta G^* = 2321 - 242{,}5 \log K_b \text{ (cal)}. \tag{5}$$

Tabelle 13 zeigt die Übereinstimmung zwischen den freien Aktivierungsenthalpien der Tabelle 11 und den nach Gl. (5) errechneten.

Tabelle 13

25° C	$K_b \cdot 10^{12}$	ΔG^* (cal)	
		gefunden	berechnet
o-Chloranilin ..	4,3	5077	5077
m-Chloranilin .	28,8	4876	4877
p-Chloranilin ..	84,5	4789	4764
Anilin	397	4601	4601

[15] Siehe *S. Glasstone, K. J. Laidler* und *H. Eyring*, Theory of rate processes, S. 14. New York, London: Mc. Graw-Hill Book Company. 1941.

[16] Siehe auch *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 571 (1954), und *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 670 (1955).

Bei Anilin und o-Chloranilin, bei denen die Hydrolysenkonstanten bzw. Basenkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt sind[9], kann mit Hilfe der Beziehung[15]

$$\varkappa' = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta G^*}{RT}} = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}},$$

$$\Delta H^* = -R \frac{d \ln \frac{\varkappa'}{T}}{d \frac{1}{T}}$$

auch die Aktivierungsenthalpie ΔH^* der Nitrosierungen der Amine durch Nitrosylchlorid ermittelt werden. Die Werte $\ln \frac{\varkappa'}{T}$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ liegen bei Anilin von 0° bis 15° C auf einer Geraden. ΔH^* ergibt sich in diesem Temperaturintervall aus der Neigung dieser Geraden.

$$\Delta H^* = 4560 \text{ cal} \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ Anilin}^{16}.$$

Auch für o-Chloranilin ergibt sich eine lineare Beziehung der $\ln \frac{\varkappa'}{T}$-Werte zu den $\frac{1}{T}$-Werten, die zu

$$\Delta H^* = 4950 \text{ cal} \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ o-Chloranilin}$$

führt. Da für Anilin und o-Chloranilin die Aktivierungsenthalpie nahezu gleich der freien Aktivierungsenthalpie ist, ist der Entropiefaktor $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ nahezu eins.

Bei den aromatischen Aminen Anilin und Chloranilinen ist der Aminostickstoff infolge der Mesomerie positiv geladen[17]. Wie der eine von uns *(H. Schmid)* in der Abhandlung „Kinetik und Mechanismus der Diazotierung VIII“[2] zeigte, kommt die Diazotierung des Anilins dadurch zustande, daß bei Annäherung der NO^+-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels (z. B. Nitrosylhalogenid) an den Aminostickstoff der sehr leicht polarisierbaren Anilinmolekel eine hohe Elektronendichte am Anilinstickstoff erzeugt wird, so daß Anlagerung des positiven Nitrosylions an dem nun negativen Aminostickstoff erfolgt. Es ist also die hohe Nitrosierungsgeschwindigkeit und damit die hohe Diazotierungsgeschwindigkeit des Anilins bzw, der niedere Betrag der Aktivierungsenthalpie und der freien Aktivierungsenthalpie auf die *während* der Reaktion auftretenden Anziehungskräfte des Dispersionseffektes und elektromeren Effektes zurückzuführen. Die Halogenatome wirken elektronenanziehend; die bei Annäherung der NO^+-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels erzeugte Elektronendichte am Aminostickstoff ist somit niedriger als bei der Anilinmolekel, daher ist die

[17] *K. Höjendahl*, Studies of Dipole Moments. Copenhagen: Bianca Lunos Bogtrikkeri. 1928.

Nitrosierungsgeschwindigkeit der Chloraniline kleiner als die des Anilins. Je weiter entfernt das Chloratom der Chloraniline vom Stickstoffatom ist, desto schwächer wird die Elektronenanziehung des Chloratoms, um so größer ist also die Nitrosierungsgeschwindigkeit. Der Geschwindigkeitskoeffizient $\varkappa'$ steigt somit vom o- über das m- zum p-Chloranilin. Das kinetische Verhalten der Chloraniline wird also durch das Zusammenwirken der temporären Kräfte des Dispersionseffektes, des elektromeren Effektes und der Induktomerie bestimmt.

Die Elektronenanziehung des Chloratoms verkleinert auch die Basenstärke des Amins; daher besteht die gefundene Beziehung zwischen Nitrosierungsgeschwindigkeit und Basenkonstante des aromatischen Amins. Unsere weiteren Untersuchungen werden zeigen, inwieweit diese Beziehung auch für andere substituierte aromatische Amine Gültigkeit hat.

Die von uns bei der Diazotierung aromatischer Amine gefundene Beziehung zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung und der Basenstärke der Amine ist analog der *Brönsted*schen Beziehung bei der allgemeinen Säure-Basen-Katalyse[18].

Die zeitbestimmende Reaktion ist bei der Diazotierung der Übergang der positiven NO^+-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels, bei der allgemeinen Säurekatalyse der Übergang des Protons des Dipols der nicht ionisierten Säure zur nucleophilen Reaktionsstelle. Auch bei der Benzoylierung aromatischer Amine herrscht nach *C. F. Cullis* und *F. J. Stubbs*[19] lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten der Benzoylierung und dem Logarithmus der Basenstärke des aromatischen Amins. Die von *H. Schmid* entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Diazotierung[2, VIII und X], beziehungsweise Nitrosierung sind daher nach dem Gesagten auch auf die Benzoylierung der aromatischen Amine zu übertragen, indem an Stelle der Gruppe NO^+ die Gruppe $C_6H_5CO^+$ zu setzen ist. Mit Hilfe der Kinetik ist es also möglich, die Verwandtschaft anscheinend grundverschiedener Reaktionen aufzuzeigen.

Zusammenfassung

1. Es werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Chlorionkatalyse der Diazotierung von Anilin, o-, m-, p-Chloranilin bei 0°, 10°, 15° und 25° C ermittelt.

2. Die zeitbestimmende Reaktion dieser Diazotierungen ist die Nitrosierung der nicht ionisierten Amine mittels Nitrosylchlorid.

[18] Siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Schriftl. *R. Criegee*, Bd. VII, S. 8ff. Wien: Springer-Verlag. 1943.

[19] *C. F. Cullis* und *F. J. Stubbs*, Bull. soc. chim. France, 5. série **16**, 457 (1949).

3. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung der nicht ionisierten aromatischen Amine mittels Nitrosylchlorid werden berechnet.

4. Der Logarithmus der Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung steht in linearer Beziehung zum Logarithmus der Basenkonstante der aromatischen Amine.

5. Es werden die Aktivierungsenthalpie, freie Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie für die Nitrosierung der aromatischen Amine durch Nitrosylchlorid berechnet.

6. Dispersionseffekt, elektromerer und induktomerer Effekt der Nitrosierungsreaktionen aromatischer Amine werden diskutiert.

7. Die Verwandtschaft der Diazotierung bzw. Nitrosierung zur allgemeinen Säure-Basen-Katalyse und zur Benzoylierung aromatischer Amine wird aufgezeigt.

Herrn Prof. Dr. *Kassem* der Alexandria Universität sei für die leihweise Überlassung des *Hilger*-Absorptiometers an dieser Stelle bestens gedankt.

Über die Abhängigkeit des Zersetzungspunktes von der Erhitzungsgeschwindigkeit

Von

A. Dobrowsky

Aus der Technischen Hochschule in Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 30. April 1956)

Die Zersetzungspunkte der PAS werden bei verschiedener Erhitzungsgeschwindigkeit bestimmt. Es wird eine Vorstellung über den Schmelz- und Zersetzungsvorgang in Kristallen entwickelt. Die daraus abgeleiteten theoretischen Folgerungen stimmen mit den Versuchsergebnissen überein.

Es ist eine alte Erfahrungstatsache, daß der Zersetzungspunkt (Zersp.) in hohem Maße von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängt. Erhitzt man schnell, so findet man höhere Zersp. als bei langsamerem Erwärmen.

Gelegentlich einer Arbeit über Derivate der p-Aminosalicylsäure (PAS) fielen mir die divergierenden Angaben über ihren Zersp. besonders auf. Für die PAS wird angegeben: 152°[1], 150 bis 151°[2], 149 bis 151°[3], 148°[4], 143 bis 144°[5], 129 bis 132°[6].

Der Zersp. der N-n-Butyl-PAS wird mit 134°[7] und 120 bis 122°[8] angegeben.

---

[1] Chem. Zbl. **1952 II**, Sachregister 925.

[2] *J. Kondo, K. Nakajima* und *T. Murakawa*, J. Pharmaceut. Soc. Japan **1922**, Nr. 483, 2.

[3] *H. Erlenmeyer*, Helv. Chim. Acta **31**, 989, 900 (1948).

[4] D. R. P. 50835, Frdl. **2**, 139. Die im Patent als 2-Amino-4-oxy-benzoesäure beschriebene Substanz ist aber nach *Martin*, Nature **161**, 435 (1948), in Wirklichkeit PAS.

[5] Chem. Zbl. **1951**, Sachregister I u. II, 824.

[6] Siehe Anm. 1.

[7] *W. Grimme* und *H. Schmitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 739 (1951).

[8] *P. C. Carvalho-Ferreira*, Arquiv. biol. Sao Paolo **34**, 134 (1950); Chem. Abstr. **45**, 6604f. (1951).

Da der Schmp. oder Zersp. für den Organiker das einfachste Kriterium für die Reinheit einer Substanz darstellt, wurde versucht, die obigen Unstimmigkeiten aufzuklären und zu prüfen, ob sie durch eine verschiedene Erhitzungsgeschwindigkeit erklärt werden können oder auf einen verschiedenen Reinheitsgrad hinweisen.

Um die Zersp. unter reproduzierbaren Versuchsbedingungen zu bestimmen, wurde ein elektrisch beheizter Schmelzpunktsapparat gewählt,

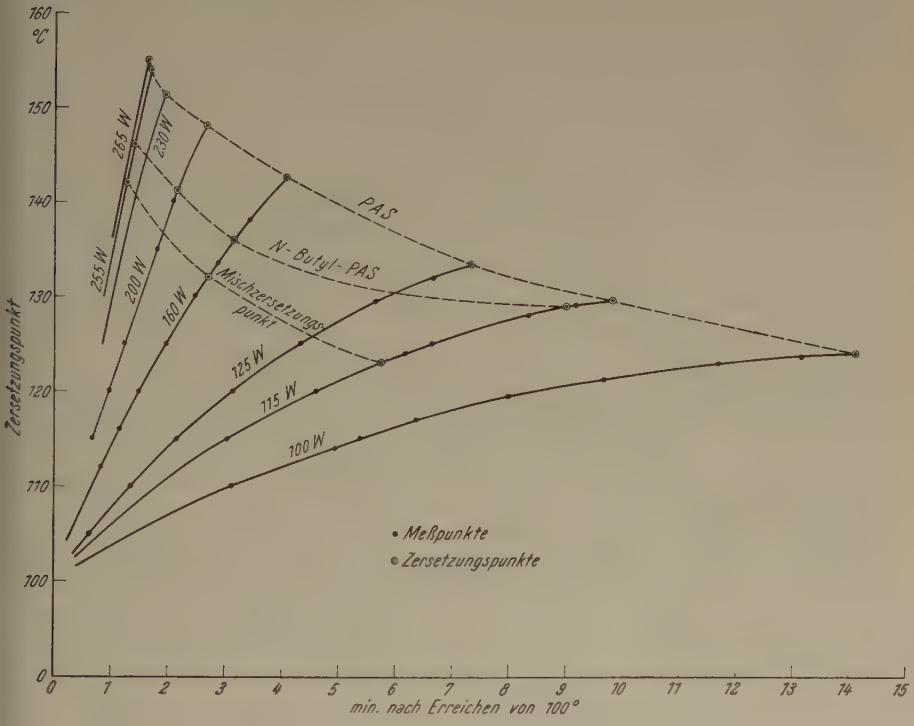


Abb. 1

der im wesentlichen dem von *Kubiczek* und *Schrecker*[9] beschriebenen entsprach. Bei dieser Anordnung wird das Schmp.-Röhrchen am Thermometer befestigt, das in einem Glasrohr hängt, auf dessen Außenwand ein Widerstandsdraht aufgewickelt ist. Das Schmp.-Röhrchen wird also im Luftbad erhitzt. Das ganze steckt zur Wärmeisolierung in einem zweiten Glasrohr. Der Schmelzpunktsapparat wurde unter Vorschaltung eines Glühlampenwiderstandes beheizt. Die Summe der Wattzahlen der parallel vorgeschalteten Glühlampen ist in der Abb. 1 angeschrieben, die Zeitzählung beginnt mit dem Erreichen von 100°.

[9] *G. Kubiczek* und *A. Schrecker*, Chem. Fabrik **12**, 54 (1939).

Die PAS und alle PAS-Derivate mit freier Carboxylgruppe spalten beim Zersp. Kohlendioxyd ab und gehen in m-Aminophenole über, Ester der PAS schmelzen hingegen ohne Zersetzung.

Zur Reinigung der PAS wird die wäßrige Lösung ihres Natriumsalzes mit konz. HCl versetzt und so das schwerlösliche Hydrochlorid ausgefällt, das man absaugt und mit stark verd. Salzsäure nachwäscht. m-Aminophenolhydrochlorid bleibt in Lösung. Das in Wasser aufgeschwemmte PAS-HCl wird mit Natriumhydrogencarbonat zersetzt und die so erhaltene Lösung des PAS-Na ohne Erwärmen mit Aktivkohle behandelt, filtriert und zur Ausfällung der PAS mit Essigsäure bis pH 3,8 angesäuert. Die so gereinigte PAS wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf einer Glasplatte an der Luft getrocknet.

Die gefundene Abhängigkeit der Zersp. der PAS und der N-n-Butyl-PAS von der Erhitzungsgeschwindigkeit ist, wie die Abb. 1 zeigt, überraschend groß.

Bekanntlich wird der Schmp. einer Substanz durch Zufügen eines anderen Stoffes erniedrigt, es kommt zu einer Schmelzpunktsdepression. In Analogie dazu liegt auch der Zersp. eines Gemisches von PAS und N-n-Butyl-PAS, wie die Abb. 1 zeigt, tiefer als die Zersp. der einzelnen Komponenten. In diesem Sinne kann man von einer Depression der Mischzersetzungspunkte sprechen.

Eine weitere Überraschung bildet der Befund, daß der Schmp. einer ohne Zers. schmelzenden Substanz von der Erhitzungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig ist, wie folgende Versuche mit Benzoesäure zeigen:

Vorschaltwiderstand	Erhitzungsgeschwindigkeit vor dem Schmp.		Schmp.
115 Watt	1°/58 Sek.	Benzoesäure als Pulver	123—123,5°
		„ nach dem Erstarren	123,5°
160 „	1°/11 „	Pulver.....	123—124°
		nach dem Erstarren	122—122,5°
255 „	1°/5 „	Pulver.....	123—124°
		nach dem Erstarren	124°

Um einen Zersp. zu charakterisieren, muß die Vorgeschichte des Erhitzungsvorganges beschrieben werden, etwa so, daß man die Zeit der Temperatursteigerung über das Intervall der letzten 10 oder 20° angibt oder nach einem Vorschlag *Weygands*[10] das Schmp.-Röhrchen in ein auf eine bestimmte Temperatur aufgeheiztes Bad einträgt und dann zum Beispiel angibt: „Schmp. 148° u. Zers., 5 Sek. nach dem Einbringen".

Warum ist nun der Zersp. im Gegensatz zum Schmp. so stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig?

[10] *C. Weygand*, Organische Experimentierkunst, S. 668. Leipzig. 1938.

Zu einer Erklärung verhilft folgende Vorstellung, deren theoretische Folgerungen durch den Versuch bestätigt werden:

Den Schmelzpunkt erklärt man sich in primitiver, aber anschaulicher Weise bekanntlich so, daß mit steigender Temperatur die Schwingungen der die Gitterpunkte des Kristallgitters besetzenden Teilchen so groß werden, daß das Gitter zusammenbricht. Diese überholte *Lindemann*sche Vorstellung genügt uns für das Folgende.

Im Schmp. liegt ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase vor. Die der Temperatur T entsprechende Energie wird sich nun nicht gleichmäßig auf alle Teilchen des Kristallgitters aufteilen. Nach klassischen Anschauungen wird die Energieverteilung nach dem *Boltzmann*schen e-Satz erfolgen, nach den Anschauungen der Quantentheorie werden die einzelnen, das Kristallgitter aufbauenden Teilchen verschiedene Anzahlen von Quanten aufnehmen. Bei der im makroskopischen Kristallraum gleichen Temperatur T wird es also im Kristall wärmere und kältere Stellen geben, die sich im örtlichen und zeitlichen statistischen Wechsel im ganzen Kristall einstellen werden. Die diesem Vorgang entsprechende Elementarlänge können wir dem Abstand einiger Gitterpunkte, also einigen Å gleichsetzen, die Elementarzeit der Dauer einiger Gitterschwingungen, also etwa 10^{-11} Sek.

Das Wesentliche unserer Vorstellung ist nun, daß das Schmelzen ein reversibler Vorgang ist, die Zersetzung aber ein irreversibler. Kommt es in einem ohne Zersetzung schmelzenden Kristall infolge einer zu großen Schwingungsamplitude zu einem lokalen Zusammenbruch des Kristallgitters, so kann, wenn die Amplitude wieder auf den durchschnittlichen Wert sinkt, die geschmolzene Stelle wieder verheilen, denn unterhalb des Schmelzpunktes ist die Schmelze der instabile und das Gitter der stabile Zustand. Erst wenn mit steigender Temperatur die mittleren Amplituden das mit dem Bestand des Gitters zu vereinbarende Maß übersteigen, kommt das Gitter zum Zusammensturz und der Kristall schmilzt.

Ganz anders muß sich ein unter Zersetzung schmelzender Kristall verhalten. Hier bildet sich kein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase aus und der Zersetzungsvorgang ist irreversibel, da er mit einer stofflichen Veränderung und Entweichen eines Zerfallsproduktes, wie Wasserdampf, Kohlendioxyd oder Stickstoff oder dergleichen, verbunden ist. Haben die zerstörten Bereiche ein gewisses Ausmaß überschritten, so wird der Zusammenbruch des Kristalls erfolgen, die Bedingung hierfür wird durch ein für jede Substanz charakteristisches Verhältnis der zerstörten Gitterpunkte (n) zu den ursprünglich vorhandenen (N) gegeben sein. Da N immer sehr groß ist, werden die Schwankungen des Wertes $n : N$ sehr klein sein, so daß sich in allen Kristallbereichen fast die gleichen Gitterzerstörungen vorfinden werden, und damit der Kristall als Ganzes

einen scharfen Zersetzungspunkt zeigen wird. Bei der PAS kann man den Zersetzungsvorgang auf die Dauer von etwa 1 Sek. veranschlagen, später schäumt nur mehr die Schmelze.

Erhitzt man einen Kristall langsam, hält man ihn also auf einer Temperatur, bei der sich zerstörte Bereiche bilden können, die wegen Zersetzung nicht verheilen, so muß es, wenn man nur genug lang wartet, zum Zusammenbruch des Kristalls kommen. In diesem Sinne können wir uns die Abhängigkeit des Zersetzungspunktes von der Erhitzungsgeschwindigkeit begreiflich machen.

Wenn es der Energie ε bedarf, einem Teilchen im Kristallgitter eine derartige Schwingungsamplitude zu erteilen, daß es ein benachbartes irreversibel stören kann, so wird die Anzahl der während der Zeit dt gestörten Gitterpunkte

$$dn = (N - n)\, e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \cdot dt \tag{1}$$

betragen. Damit wird, wenn wir die oberen Grenzen durch einen Stern kenntlich machen:

$$n^* = N\left(1 - e^{-t^* \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}}\right) \tag{2}$$

und

$$\ln\left(\frac{N}{N - n^*}\right) = t^* \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \tag{3}$$

sowie

$$\ln\ln\left(\frac{N}{N - n^*}\right) = -\frac{\varepsilon}{RT} + \ln t^* \tag{4}$$

und endlich

$$\log t^* = \frac{\varepsilon}{2{,}30\, RT} + \log 2{,}30 + \log\log\left(\frac{N}{N - n^*}\right). \tag{5}$$

Führen wir die Konstanten ein:

$$K_1 = \frac{\varepsilon}{2{,}30\, R} \tag{6}$$

und

$$K_2 = \log 2{,}30 + \log\log\left(\frac{N}{N - n^*}\right), \tag{7}$$

so erhalten wir schließlich

$$\log t^* = \frac{K_1}{T} + K_2. \tag{8}$$

Wenn wir also im Gegensatz zu der allmählichen Temperatursteigerung im Schmelzpunktsapparat den Versuch so gestalten, daß wir das mit PAS gefüllte Schmp.-Röhrchen in ein auf die konstante Temperatur T vorgewärmtes Heizbad einhängen, so muß, wenn unsere Vorstellung richtig ist, die bis zur Zersetzung erforderliche Zeit t^* von der absoluten Temperatur T des Heizbades nach (8) abhängen. Die Zeit konnte auf etwa $\pm$ 1 Sek. bestimmt werden. Die früher beschriebene Unabhängig-

keit des Schmp. der Benzoesäure von der Erhitzungsgeschwindigkeit beweist, daß der Wärmedurchgang durch das Schmp.-Röhrchen praktisch keine Verzögerung verursacht.

Versuch	C°	T°	t^* beob.	t^* ber.
a	119,5	392,7	570 Sek.	570 Sek.
b	129,0	402,2	224 „	218 „
c	135,0	408,2	121 „	121 „
d	138,0	411,2	91 „	91 „
e	143,5	416,7	63 „	55 „
f	148,5	421,7	41 „	35 „

Aus den Versuchen a und c ergibt sich $K_1 = 6960$ und $K_2 = -14{,}97$. Die mit diesen Zahlen berechneten t^*-Werte zeigen mit den beobachteten eine genügende Übereinstimmung, um Gl. (8) und unsere Annahme zu bestätigen. $\varepsilon = 1510$ cal/Mol und $N/N - n^* \simeq 1$, so daß schon eine sehr geringe Zahl von gestörten Stellen das Gitter zum Einsturz bringt. Dies ist verständlich, weil jede Gasentwicklung zur Sprengung des Kristalls führt und die das Gitter zusammenhaltenden Kräfte bei höherer Temperatur schwinden.

Damit werden wir auch annehmen können, daß sich in einem ohne Zersetzung schmelzenden Kristall schon unterhalb des Schmelzpunktes in kleinen Gitterbereichen instabile Schmelzen bilden werden, die aber sogleich in das stabile Gitter übergehen.

Über ein dimeres N-Vinylpyrrolidon und das 1,1-Bis-(1′-pyrrolidonyl)-äthan

Von

J. W. Breitenbach, F. Galinovsky, H. Nesvadba und **E. Wolf**

Aus dem I. und II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingelangt am 18. Juni 1956)

Es wird das Verhalten von N-Vinylpyrrolidon gegen trockenen Chlorwasserstoff und gegen verdünnte wäßrige Salzsäure untersucht. Im ersten Fall erfolgt die Bildung eines kristallisierten dimeren Produktes, dem auf Grund der Abbaureaktionen die Konstitution eines 1,3-Bis-(1′-pyrrolidonyl)-buten-(1) (I) zukommt. Im zweiten Fall tritt Acetaldehydabspaltung ein und es bildet sich das 1,1-Bis-(1′-pyrrolidonyl)-äthan (V), das auch auf andere Weise erhalten werden kann. Diese Verbindung erleidet mit Salzsäure eine weitere Zersetzung zu Acetaldehyd und γ-Aminobuttersäure. Die Kinetik der Zersetzung von N-Vinylpyrrolidon und von V und die Reaktionsmechanismen für die Bildung der Verbindungen I und V werden erörtert.

Die vorliegende Arbeit geht auf zwei voneinander unabhängige Beobachtungen zurück, die bei Versuchen zur Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons (NVP) gemacht wurden. Die eine betrifft das Verhalten von NVP in Berührung mit Phosphorpentoxyd, das zur Trocknung zugesetzt wurde. Es trat hier eine langsame Umwandlung in ein hochviskoses Produkt mit etwa doppeltem Molekulargewicht ein[1]. Diese Beobachtung zeigte, daß NVP zu den ungesättigten Verbindungen gehört, die einer kationischen Polymerisation zu niedrigmolekularen Produkten zugänglich sind.

Die zweite Beobachtung wurde an einer NVP-Probe gemacht, die etwas Wasser enthielt und in welcher es innerhalb eines längeren Zeitraumes zur Bildung größerer Mengen einer kristallinen Substanz kam. Hier schien es interessant, die zunächst völlig unklaren Entstehungs-

[1] *J. W. Breitenbach* und *A. Schmidt*, Mh. Chem. **82**, 833 (1952).

bedingungen der Verbindung aufzuklären. Es zeigte sich bald, daß ein gewisser Zusammenhang mit der ersten Beobachtung bestand, da sich ergab, daß die Bildung der Substanz durch anwesenden Chlorwasserstoff ausgelöst worden war. Allerdings wies die Analyse dieser kristallisierten Verbindung darauf hin, daß es sich nicht um ein einfaches Polymeres des NVP handeln konnte. Daher entschlossen wir uns, eine eingehende Untersuchung der Umsetzungsprodukte des NVP mit Chlorwasserstoff und ihrer Entstehungsbedingungen durchzuführen[2].

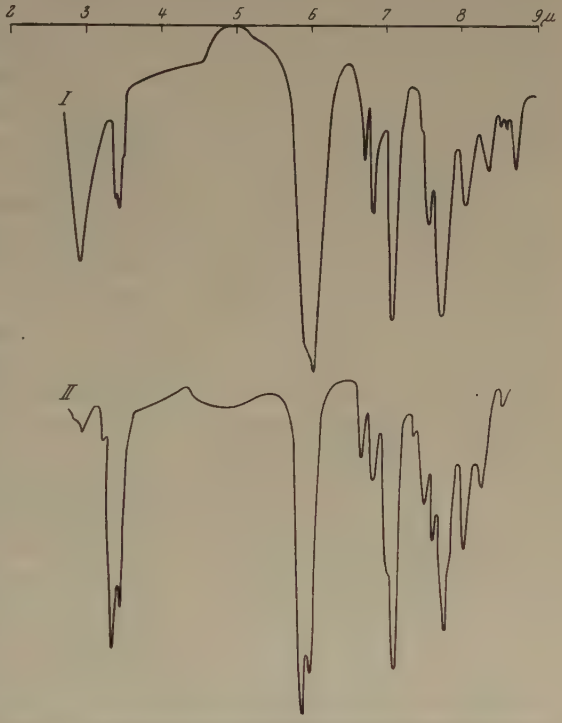


Abb. 1. IR-Spektren des dimeren N-Vinylpyrrolidons in KBr (Kurve *I*) und in CCl_4 (Kurve *II*)

Das Verhalten von NVP gegen trockenen Chlorwasserstoff

Leitet man nur wenige Sekunden lang trockenen Chlorwasserstoff in reines NVP, so findet eine exotherme Reaktion statt, die zu einer Viskositätszunahme und nach längerem Stehen zu einer fast durchgreifenden Kristallisation führt. Beim Umlösen des Kristallisats aus Aceton-Äther wurden Nadeln vom Schmp. 75° erhalten. Die Analyse und Molgewichtsbestimmung ergaben mit der Zusammensetzung eines Dimeren $C_{12}H_{18}O_2N_2$ befriedigend übereinstimmende Werte.

In Abb. 1 ist das IR-Absorptionsspektrum der Substanz wiedergegeben. In KBr ist im Bereich von 6μ zwar nur eine Bande deutlich sichtbar, was für eine gesättigte Verbindung sprechen würde, bei der Aufnahme in CCl_4 ist aber die C=C-Doppelbindungsbande deutlich zu erkennen. Gegenüber dem monomeren NVP (Abb. 3, Kurve *I*) ist das Intensitätsverhältnis

[2] Die wichtigsten Ergebnisse wurden bereits in kurzen Mitteilungen veröffentlicht: *J. W. Breitenbach, F. Galinovsky, H. Nesvadba* und *E. Wolf*, Naturwiss. **42**, 155, 440 (1955).

sehr zugunsten der C=O-Frequenz verschoben, ein Hinweis darauf, daß eine C=C-Doppelbindung im Dimeren auf zwei C=O-Bindungen kommt.

Deutlich kommt der ungesättigte Charakter des Dimeren auch in den UV-Absorptionsspektren (Abb. 2) zum Ausdruck. Während nämlich das Polyvinylpyrrolidon ein UV-Absorptionsspektrum von 210 mμ zeigt, liegt das des Dimeren bei 240 mμ, also langwelliger als das Absorptionsmaximum des Monomeren bei 235 mμ.

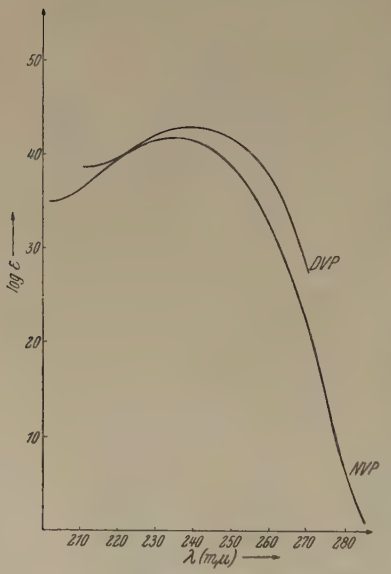
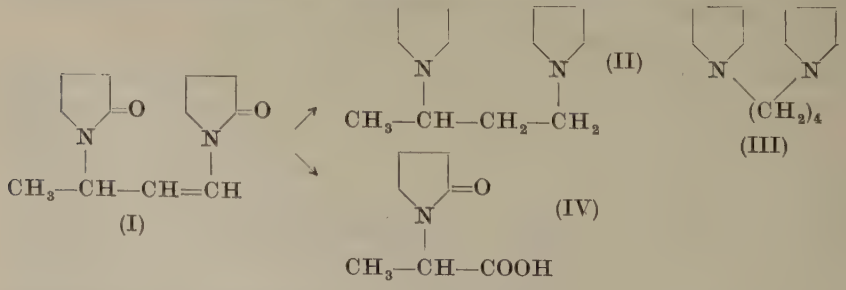


Abb. 2. UV-Spektren des dimeren N-Vinylpyrrolidons (*DVP*) und des N-Vinylpyrrolidons (*NVP*)

Chemisch wurde die Anwesenheit einer Doppelbindung durch katalytische Hydrierung mit PtO_2 nach *Adams*, wobei 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde, nachgewiesen. Durch den Nachweis der Doppelbindung war auch die offenkettige Verknüpfung der beiden Pyrrolidonringe bewiesen.

Bekanntlich lassen sich Lactame mit $LiAlH_4$ zu den sauerstofffreien Basen reduzieren. Das bei der katalytischen Hydrierung erhaltene Produkt wurde nun einer solchen Reduktion unterworfen, wobei die erwartete sauerstofffreie, zweisäurige Base entstand, die ein Dipikrat vom Schmp. 145° gab.

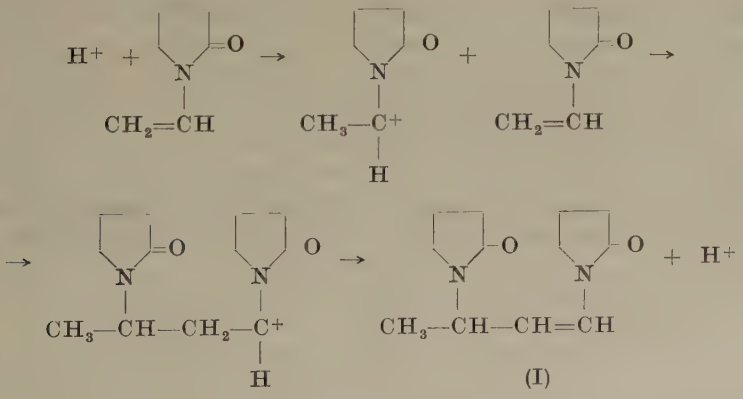
Die C-Methylbestimmung nach *Kuhn* und *Roth* ergab sowohl für das Dimere wie für sein Hydrierungs- bzw. Reduktionsprodukt weitaus geringere Werte, als für eine C-Methylgruppe berechnet werden. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, daß das Ergebnis der C-Methylbestimmung in vielen Fällen stark strukturabhängig ist. So wurden



schließlich zur Entscheidung der Frage, ob im dimeren NVP eine verzweigt- oder geradkettige Verknüpfung der beiden Pyrrolidonkerne vorliegt, die

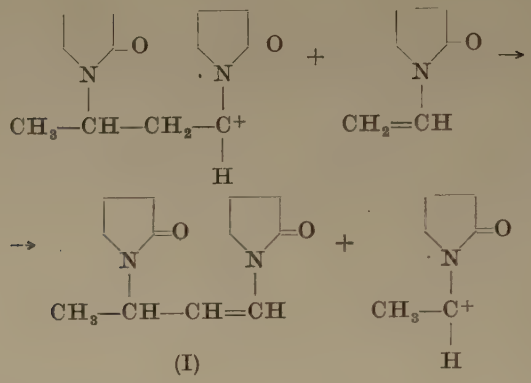
beiden in Betracht kommenden Reduktionsprodukte II und III synthetisiert. Es zeigte sich, daß das aus 1,3-Dibrombutan und Pyrrolidin in Methanol unter Zusatz von KOH hergestellte Diamin nach dem Schmp. und Mischschmp. des Pikrates identisch war mit der Abbaubase. Damit war die verzweigte Kette gemäß Formel II bewiesen. Zur Feststellung der Doppelbindung im Dimeren wurde es mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung oxydiert. Aus der Oxydationslösung wurden die α-(1-Pyrrolidonyl)-propionsäure vom Schmp. 129° (IV) und als Hydrochlorid die γ-Aminobuttersäure isoliert und identifiziert. Die zum Vergleich benötigte Pyrrolidonylpropionsäure wurde durch Verseifung des aus Pyrrolidonnatrium und α-Brompropionsäureester gewonnenen Esters erhalten. Diese Ergebnisse beweisen die Konstitution I des dimeren N-Vinylpyrrolidons vom Schmp. 75°. Die Bildung von α-Pyrrolidon, das durch Aufspaltung in γ-Aminobuttersäure übergeht, ist so zu erklären, daß eine bei dieser Oxydation gebildete α-Pyrrolidon-N-carbonsäure leicht decarboxyliert wird. Weiters wurde bei der Oxydation unter den angegebenen Bedingungen eine Säure von der Molekularformel $C_8H_{13}O_3N$ erhalten, für die — ohne daß vorläufig eine nähere Untersuchung angestellt wurde — die Formel einer β-(1-Pyrrolidonyl)-buttersäure in Frage kommt. Für ihre Bildung ist ein analoges Schema in Betracht zu ziehen, das später beim NVP zur Erklärung der Ablösung der Vinylgruppe vom Pyrrolidonkern als Acetaldehyd erörtert wird (S. 586).

Was den Reaktionsmechanismus anlangt, so hat man es bei der Dimerisation des NVP mit einer kationischen Polymerisation zu tun. Das wachsende Kettenende trägt hier die positive Ladung. Es scheint folgender Mechanismus vorzuliegen:



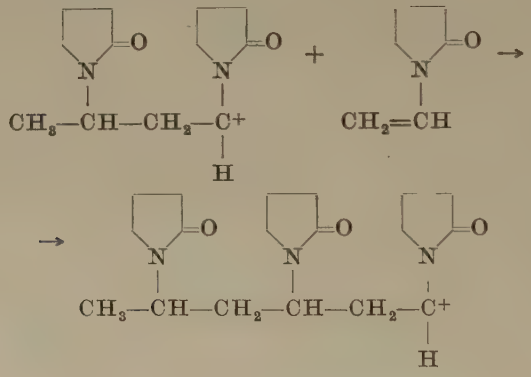
(I)

Zur Erklärung der bevorzugten Bildung des Dimeren muß im Rahmen des vorgeschlagenen Mechanismus angenommen werden, daß die Reaktion



(I)

sehr viel schneller verläuft als



Interessant ist der Unterschied des Verhaltens von Styrol und NVP gegen saure Agenzien. Durch Einleiten von HCl in Styrol bei 20° erfolgt in langsamer Reaktion die Bildung von α-Chloräthylbenzol[3], bei höherer Temperatur daneben auch die Bildung niedrigmolekularer Polymerer. Das Erhitzen von Styrol mit wäßriger Salzsäure ist eine präparative Methode zur Darstellung von flüssigem Distyrol[4]. Im Gegensatz dazu liefert NVP bei Raumtemperatur mit wenig Chlorwasserstoff das Dimere, während es mit wäßriger Salzsäure den später beschriebenen Zerfall erleidet. Schließlich ist auch das Verhalten gegen Phosphorpentoxyd unterschiedlich; hier polymerisiert das Styrol sehr heftig, während bei NVP eine langsame Dimerisation erfolgt.

Die Umsetzung des NVP mit wäßriger Salzsäure

Setzt man dem NVP wäßrige Salzsäure zu, so tritt ebenfalls eine

[3] *J. W. Breitenbach* und *A. Maschin*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 175 (1940).

[4] *E. Erlenmeyer*, Ann. Chem. **135**, 122 (1865).

exotherme Reaktion ein; das sofortige Auftreten von Acetaldehyd[5] zeigt aber, daß es sich nicht um eine einfache Dimerisation handeln kann. Die Reaktion erfolgte in optimaler Weise beim Zusatz von ein Zehntel des NVP-Volumens an 5%iger Salzsäure. Die viskoser werdende Lösung kristallisierte nach einigem Stehen vollkommen durch. Auch beim Arbeiten in Ätherlösung unter Kühlung wurden hohe Ausbeuten erzielt. Die Verbindung ließ sich durch Destillation im Hochvak. und Umlösen reinigen und schmolz dann bei 88°. Die Analysen und Molgewichts-

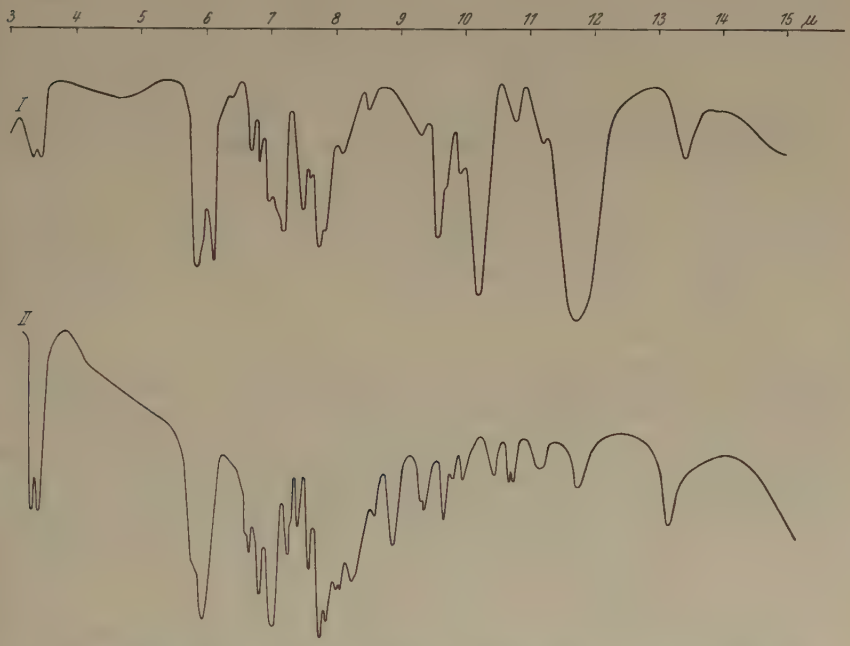


Abb. 3. IR-Spektren des NVP (Kurve *I*, homogen zw. Platten) und des 1,1-Bis-(1′-pyrrolidonyl)-äthans (Kurve *II*, aufgeschmolzen)

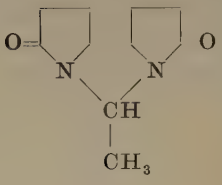
bestimmung stimmten auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2N$. Die Bestimmung des Acetaldehyds als p-Nitrophenylhydrazon wies auf die Bildung eines Mols des Aldehyds bei dieser Reaktion hin, so daß sich folgende Reaktionsgleichung ergibt:

$$2\,C_6H_9ON + H_2O \rightarrow C_{10}H_{16}O_2N_2 + CH_3CHO.$$

Wie aus dem Vergleich des IR-Absorptionsspektrums der Verbindung vom Schmp. 88° mit dem des NVP hervorgeht (Abb. 3), ist zwar noch

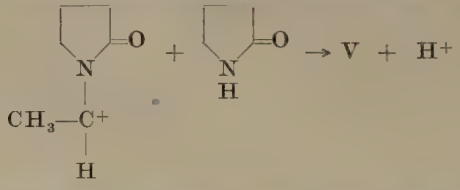
[5] Bei *W. Reppe*, Polyvinylpyrrolidon, Weinheim: Verlag Chemie, 1954, S. 13, wird die Zersetzung des NVP in saurer Lösung unter Abspaltung von Acetaldehyd erwähnt, ohne daß näher auf die Reaktion eingegangen wird.

die C=O-Frequenz bei 5,96 μ vorhanden, nicht mehr aber die C=C-Frequenz bei 6,13 μ. In Übereinstimmung damit nahm die Verbindung beim Versuch der katalytischen Hydrierung keinen Wasserstoff auf. Die Anwesenheit einer C-Methylgruppe konnte nach *Kuhn-Roth* nachgewiesen werden. Beim Erhitzen mit wäßriger Salzsäure wurden γ-Aminobuttersäure und Acetaldehyd erhalten. Aus all diesen Ergebnissen folgt für die Verbindung die Konstitution V.



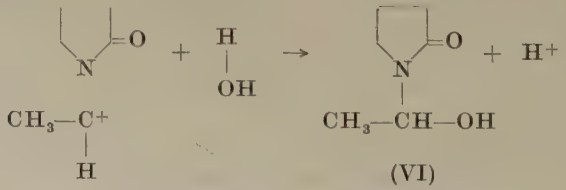
(V)

Sie wird durch eine weitere von uns gefundene Bildungsreaktion bestätigt. Man erhält die Verbindung V in guter Ausbeute, wenn man in ein äquimolares Gemisch von α-Pyrrolidon und NVP trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Im Sinne des bei der Dimerisation angeführten kationischen Mechanismus bedeutet das, daß die Reaktion



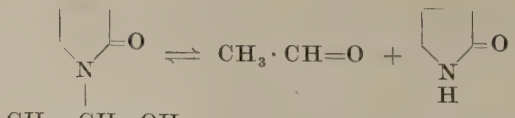
unter diesen Bedingungen noch rascher stattfindet als die zur Dimerisation führende Addition des Kations an die Doppelbindung des NVP.

Diese Bildungsreaktion ist auch geeignet, ein Licht auf die Entstehung der Verbindung vom Schmp. 88° bei der Zersetzung des NVP in wäßrig-saurem Milieu zu werfen. Es wird offenbar zuerst unter Wasseraufnahme α-Pyrrolidon und Acetaldehyd gebildet. Diese Reaktion läßt sich analog der oben angegebenen formulieren.



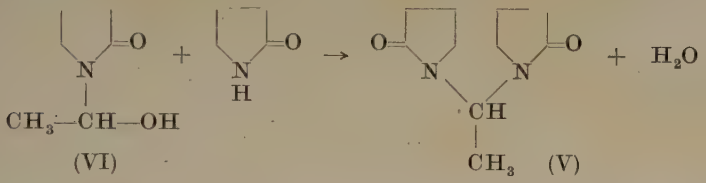
(VI)

Die Hydroxyäthylverbindung VI zersetzt sich weiter in einer Gleichgewichtsreaktion zu Acetaldehyd und α-Pyrrolidon. Dieses kann dann mit NVP nach der oben formulierten Reaktion die Verbindung V liefern.



(VI)

Allerdings ist die Bildung des Bis-pyrrolidonyläthans nicht an die Anwesenheit von NVP gebunden. Wie bereits in einer kurzen Mitteilung[6] berichtet wurde, läßt sich die Verbindung auch durch Umsetzung von α-Pyrrolidon und Acetaldehyd im Molverhältnis 2 : 1 beim Erwärmen in salzsaurer Lösung in guter Ausbeute erhalten. Man kann annehmen, daß die zuerst entsprechend der oben angegebenen Gleichgewichtsreaktion entstehende Verbindung VI mit einem weiteren Molekül α-Pyrrolidon unter Bildung von V reagiert[7].



Bedenkt man, daß in der wäßrigen Lösung der Acetaldehyd teilweise als Hydrat vorliegt, so ergibt sich eine gewisse Analogie im Verhalten des Pyrrolidonylrestes und der Hydroxylgruppen, bzw. zwischen der Bispyrrolidonylverbindung und dem Aldehydhydrat, wobei erstere aber stabiler ist.

Die Zersetzung des Bispyrrolidonyläthans (V) in saurer Lösung

Daß die Bildung der Verbindung V aus α-Pyrrolidon und Acetaldehyd eine Gleichgewichtsreaktion ist, zeigt sich am besten an ihrer Zersetzung in saurer Lösung. Schon bei 20° kann in 0,05 n HCl nach 160 Stdn.

Tabelle 1. Zersetzung des 1,1-Bis-(1′-pyrrolidonyl)-äthans (V) in saurer Lösung

Reaktionstemperatur °C	Konzentration von V Mol/l	Konzentration des HCl Mol/l	Reaktionsdauer Stunden	Gebildeter Acetaldehyd* in % des gesamt möglichen
70	0,1	1	0,5	39,0
			5	63,8
			10	81,4
20	0,25	0,1	72	7,2
	0,50	0,05	161	5,5

* Die Bestimmungsmethode ist im experimentellen Teil (S. 592) angegeben.

[6] *J. W. Breitenbach* und *E. Wolf*, Mh. Chem. **87**, 367 (1956).

[7] Auch die Reaktion zwischen α-Pyrrolidon und Formaldehyd verläuft in analoger Weise, wobei die Methylolverbindung als Zwischenprodukt angenommen werden kann. Siehe dazu *W. Reppe*, Ann. Chem. **596**, 158 (1955).

eine Acetaldehydmenge nachgewiesen werden, die einer etwa 5%igen Zersetzung entspricht. Sowohl durch Erhöhung der Temperatur wie der Säurekonzentration kann die Zersetzungsgeschwindigkeit stark erhöht werden. Einige quantitative Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Die Zersetzung des NVP in saurer Lösung

Im Gegensatz zu der langsamen Zersetzung von V verläuft die des NVP in wäßriger Salzsäure, die zur Bildung von Acetaldehyd und V führt, sehr rasch. Tabelle 2 bringt quantitative Ergebnisse der Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit von NVP in saurer Lösung.

Die Geschwindigkeiten wurden durch Messung der NVP-Konzentration nach der

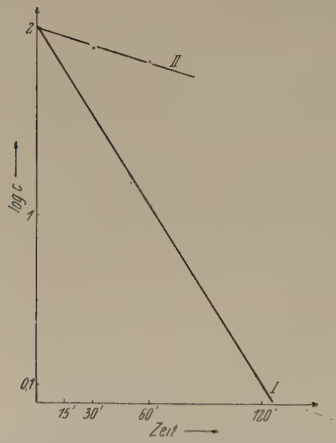


Abb. 4. Zersetzungen von NVP in 0,05 n HCl (Kurve *I*) und in 0,01 n HCl (Kurve *II*)

Tabelle 2. Zersetzung des N-Vinylpyrrolidons in saurer Lösung bei 20°

HCl-Konzentration Mol/l	Reaktionsdauer Minuten	NVP-Konzentration in % der Ausgangskonzentration
0,01	30	77,8
	60	66,3
0,05	15	55,2
	30	34,5
	60	12,0
	120	1,3

jodometrischen Methode von *Siggia* und *Edsberg*[8] durchgeführt, die entsprechend den Angaben von *Kerckow*[9] auf das NVP anwendbar sind.

In Abb. 4 ist der Reaktionsverlauf logarithmisch dargestellt. Die Zersetzung des NVP verläuft nach einem Gesetz erster Ordnung. Es wird eine praktisch vollständige Umsetzung erreicht. Die Geschwindigkeit ist der Konzentration der Salzsäure proportional. Es handelt sich also, in Übereinstimmung mit dem früher angegebenen Mechanismus der Reaktion, um eine säurekatalysierte Hydrolyse.

Experimenteller Teil

Darstellung des 1,3-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-buten-(1) (I)

In 10 g reines (vor der Verwendung in sauerstofffreiem N_2-Strom destilliertes) N-Vinylpyrrolidon wurde durch eine Kapillare ungefähr 10 Sek. lang

[8] *S. Siggia* und *R. L. Edsberg*, Analyt. Chemistry **20**, 762 (1948).
[9] *F. W. Kerckow*, zitiert bei *W. Reppe*[5], S. 25.

ein getrockneter HCl-Gasstrom eingeleitet. In den Eisschrank gestellt, wurde die Flüssigkeit immer viskoser und kristallisierte schließlich vollständig durch. Die gepulverte, in Aceton unter Rückfluß gelöste Substanz kristallisierte nach Zusatz von etwas absol. Äther in büschelförmig angesetzten weißen Nadeln aus, welche abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurden. Die Mutterlauge ergab beim Einengen ein viskoses Öl, das bei 0,02 Torr und 145 bis 150° (Luftbadtemp.) überdestillierte. Aus dieser Fraktion konnten noch weitere Mengen des Kristallisates erhalten werden. Ausbeute insgesamt 9,09 g, das sind 90,9 g d. Th. Die etwas hygroskopische Substanz zeigt nach 3maligem Umlösen aus Aceton einen Schmp. von 75°.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 64,84, H 8,16, N 12,61.
Gef. C 64,82, H 8,33, N 12,57.

Molgewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol): Ber. 222,28. Gef. 222,30.

C-Methylbestimmung: Ber. für 1 C-CH_3 6,76. Gef. 1,22.

Katalytische Hydrierung: 0,5 g der dimeren Verbindung (I) wurden in 10 ml Eisessig mit Pt aus 0,1 g PtO_2 hydriert. Die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff erfolgte sehr rasch (ber. 50,6 ml, gef. 51,4 ml bei Normalbedingung.). Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung im Vak. eingeengt und der Rückstand im Kugelrohr zwischen 130 bis 135°/0,02 Torr (Luftbadtemp.) destilliert. Das Hydrierungsprodukt wurde in quantitativer Ausbeute als eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit erhalten.

$C_{12}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 64,26, H 8,99. Gef. C 64,12, H 8,82.
C-Methylbestimmung: Ber. für 1 C-CH_3 6,70. Gef. 4,13.

Reduktion des Hydroproduktes mit $LiAlH_4$ (II): 0,97 g frisch destillierte Dihydroverbindung wurden in 60 ml absol. Äther gelöst und mit 1 g $LiAlH_4$ 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemp. wurde zuerst etwas Wasser und dann 25 ml 30%ige NaOH zugesetzt. Bei der nun folgenden Extraktion mit Äther wurde eine farblose, hygroskopische, flüssige Base (II) erhalten, die bei 12 Torr zwischen 120 bis 125° überdestillierte. Ausbeute: 0,78 g, das sind 95% d. Th.

C-Methylbestimmung: Ber. für 1 C-CH_3 7,74. Gef. 2,90.

Dipikrat: 0,09 g Base wurden in äther. Lösung mit einem Überschuß von äther. Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat fiel zuerst ölig aus und wurde nach einiger Zeit kristallin. Abdekantiert und mit Äther gewaschen, wurde es aus Methanol-Aceton umgelöst und in Form gelber Nadeln vom Schmp. 144 bis 145° erhalten.

$C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2\,C_6H_4O_7N_3$. Ber. C 44,03, H 4,62. Gef. C 44,32, H 4,84.

1,3-Bis-(1'-pyrrolidyl)-butan (II): 5 g Pyrrolidin und 7,6 g 1,3-Dibrombutan wurden in 20 ml Methanol gelöst und 4 Stdn. am Wasserbad erwärmt, wobei nach und nach 4 g KOH in methanol. Lösung zugefügt wurden. Nach Filtration vom ausgeschiedenen KBr wurde die methanol. Lösung mit HCl angesäuert und eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde im Wasserstrahlvak. bei 115 bis 125° (Luftbadtemp.) destilliert.

Das Pikrat schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Aceton bei 144°. Der Mischschmp. mit dem Basenpikrat vom Schmp. 144 bis 145° ergab keine Depression.

1,4-Bis-(1'-pyrrolidyl)-butan (III): 0,2 g Tetramethylendiamin-hydrochlorid und 0,77 g 1,4-Dijodbutan wurden mit 20 ml Äther überschichtet und tropfenweise eine Lösung von 0,12 g NaOH in 1 ml H_2O zugefügt. Nach 1stünd. Erhitzen unter Rückfluß wurde die gleiche Menge Lauge zugesetzt und der Vorgang nach einer weiteren Std. nochmals wiederholt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, die Base mit verd. HCl ausgeschüttelt, mit starker Lauge wieder in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Sie ging bei 120°/10 Torr über.

Das Pikrat wurde mit äther. Pikrinsäure gefällt und aus Aceton-Methanol umgelöst. Schmp. 155 bis 156°.

$C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2\,C_6H_4O_7N_3$. Ber. C 44,03, H 4,62. Gef. C 44,24, H 4,72.

Oxydation der Verbindung I: 2 g Substanz wurden in 10 ml 2 n H_2SO_4 gelöst, mit einer Lösung von 2,4 g CrO_3 in 10 ml Wasser nach und nach versetzt und $1^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurden die Cr- und SO_4-Ionen mit einer heißen $Ba(OH)_2$-Lösung ausgefällt, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus der schwach alkalisch gemachten Lösung konnten nach der Extraktion mit Äther 0,09 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten werden, die bei der Destillation zwischen 120 bis 125°/10 Torr überdestillierte.

Diese Verbindung wurde nun mit 10 ml HCl 1 : 1 unter Rückfluß erhitzt und nach 2 Stdn. im Vak. eingedampft. Der kristallin. Rückstand konnte aus siedendem Äthanol unter Zusatz von etwas Äther umgelöst werden. Die plättchenförmigen Kristalle zeigten nach dem Trocknen im Ölvak. bei 60° einen Schmp. von 132 bis 133°. Sie konnten durch Mischschmp. als Hydrochlorid der γ-Aminobuttersäure identifiziert werden.

Die alkalische Oxydationslösung wurde nun zur Isolierung der Säuren mit HCl angesäuert und mit Äther 48 Stdn. extrahiert. Es wurden insgesamt 0,64 g Extrakt erhalten, welcher bei der Destillation im Kugelrohr bei 130 bis 135°/0,02 Torr 0,54 g eines farblosen viskosen Öles ergab, während als tiefsiedender Vorlauf weitere 0,1 g α-Pyrrolidon erhalten wurden. Durch mehrfaches Umkristallisieren gelang es, aus der hochsiedenden Fraktion zwei kristall. Substanzen zu gewinnen. Aus Aceton-Äther kristallisierten zuerst Nadeln aus, die einen Schmp. von 140 bis 142° zeigten. Der Mischschmp. mit synthet. Pyrrolidonylessigsäure vom Schmp. 145° ergab eine Depression. Die Analyse spricht für das Vorliegen der β-(1-Pyrrolidonyl)-buttersäure.

$C_8H_{13}O_3N$. Ber. C 56,12, H 7,61, N 8,18. Gef. C 55,50, H 7,50, N 8,20.

Aus der Mutterlauge kristallisierte nach einiger Zeit beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels eine zweite Säure aus, die aus Aceton umgelöst zwischen 127 bis 129° schmolz. Der Mischschmp. mit synthet. α-(1-Pyrrolidonyl)-propionsäure (IV) vom Schmp. 128 bis 129° gab keine Depression.

$C_7H_{11}O_3N$. Ber. C 53,49, H 7,05, N 8,91. Gef. C 53,13, H 6,77, N 8,26.

Synthese der Pyrrolidonyl-propionsäure (IV): 0,7 g Pyrrolidonnatrium wurden mit 1,40 g α-Brompropionsäureester (10%iger Überschuß) in 20 ml absol. Benzol 3 Stdn. maschinell geschüttelt, dann filtriert und das Lösungsmittel, zuletzt im Vak., abgedampft. Der ölige Rückstand wurde nun im Ölvak. destilliert. Nach Abtrennung des Vorlaufes bei 70 bis 80°/1 Torr gingen bei 110°/0,01 Torr 0,5 g Ester über, der mit einer Lösung von 0,1 g NaOH in 10 ml absol. Äthanol durch 3stünd. Kochen unter Rückfluß verseift wurde. Aus dem salzsauren Eindampfrückstand konnte durch Extraktion

mit $CHCl_3$ in 20%iger Ausbeute eine Verbindung erhalten werden, welche im Hochvak. bei 135 bis 140° überdestillierte und sofort kristallisierte. Nach dem Umlösen aus Aceton wurde die Säure in Form feiner Nadeln vom Schmp. 128 bis 129° erhalten.

$C_7H_{11}O_3N$. Ber. C 53,49, H 7,05. Gef. C 53,77, H 7,17.

1,1-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-äthan (V)

5 g frisch dest. NVP wurden in 20 ml absol. Äther gelöst und unter Kühlung mit verd. HCl (0,41 ml H_2O und 0,1 ml konz. HCl) versetzt. Es wurde so lange geschüttelt, bis die Lösung klar geworden war, dann in den Eiskasten gestellt und zirka 24 Stdn. bei 0° belassen. Die Substanz kristallisierte in farblosen Kristalldrusen aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Die Ätherlösung enthielt den bei der Reaktion entstandenen Acetaldehyd, welcher in einem gesonderten Versuch als p-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 128° nachgewiesen und bestimmt wurde. Ausbeute 82,5 d. Th. Durch Abdestillation des Lösungsmittels wurde die Mutterlauge der Substanz vom Acetaldehyd befreit und der verbleibende ölige Rückstand durch Destillation im Hochvak. bei 110 bis 120° gereinigt. Die so erhaltenen Anteile wurden vereinigt und mehrfach aus Aceton-Äther umgelöst. Ausbeute 4,02 g, das sind 91% d. Th. Derbe weiße Kristalle vom Schmp. 87,5 bis 88,5°.

$C_{10}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 61,20, H 8,22, N 14,28.
Gef. C 61,23, H 8,32, N 14,36.

Molgewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol): Ber. 196. Gef. 199.
C-Methylbestimmung: Ber. für 1 C-CH_3 7,66. Gef. 7,74.

Salzsäurespaltung: 1 g Substanz wurde in 10 ml HCl 1 : 1 unter Durchleiten von N_2 am Rückfluß 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und der abgespaltene Acetaldehyd aufgefangen und als p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen. Die salzsaure wäßr. Lösung wurde nun zur Trockene eingedampft und der Rückstand 3mal mit Äther digeriert. In der wäßr. Lösung des Rückstandes wurde die vorliegende Aminosäure durch Zusatz von frisch gefälltem Ag_2CO_3 aus ihrem Hydrochlorid in Freiheit gesetzt, durch Einleiten von H_2S von Ag-Ionen völlig befreit, filtriert, im Vak. zur Trockene eingedampft und der verbleibende Rückstand in Methanol unter Rückfluß gelöst. Beim Einengen der Lösung kristallisierte die Aminosäure aus. Sie zeigte nach 3maligem Umlösen einen Schmp. von 193 bis 194°. Der Mischschmp. mit γ-Aminobuttersäure vom Schmp. 195° gab keine Depression.

Weitere Synthesen des Bispyrrolidonyläthans (V)

A. Aus NVP und α-Pyrrolidon: In ein *Erlenmeyer*-Kölbchen, welches molare Mengen NVP (1,11 g) und α-Pyrrolidon (0,865 g) enthielt, wurde ganz kurz HCl-Gas eingeleitet. Es trat unter Erwärmung spontane Kristallisation ein. Das aus Aceton-Äther umkristallisierte Produkt zeigte einen Schmp. von 86 bis 88°. Der Mischschmp. mit V lag bei gleicher Temperatur. Ausbeute 0,505 g, das sind 55,5% d. Th.

B. Aus α-Pyrrolidon und Acetaldehyd: 7,86 g α-Pyrrolidon wurden mit 1,85 g frisch dest. Acetaldehyd und 6 ml Wasser versetzt, mit 0,3 ml konz. HCl kongosauer gemacht und 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisation mit NaOH wurde die Lösung im Vak. eingeengt und die verbleibende Flüssigkeit im Kugelrohr fraktioniert destilliert. Die im

Ölvak. zwischen 110 bis 130° siedende Fraktion kristallisierte noch während der Destillation. Das Kristallisat wurde in wenig Aceton gelöst, mit gekühltem Äther überschichtet und angeimpft. Die Substanz kristallisierte über Nacht im Eisschrank in feinen nadelförmigen Kristallen aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Schmp. nach 2maligem Umlösen aus Aceton-Äther 87,5°. Ausbeute 5,14 g.

Bei einem Versuch zur quantitativen Verfolgung des Acetaldehydumsatzes wurde eine Mischung, die 0,1 m an α-Pyrrolidon, 0,05 m an Acetaldehyd und 0,1 n an HCl war, 18 Stdn. bei 20° reagieren gelassen. Der Acetaldehyd wurde als Bisulfitverbindung gebunden und das überschüssige Bisulfit jodometrisch bestimmt. Aus mehreren Ansätzen ergab sich ein Durchschnittswert von 15% nicht umgesetzten Acetaldehyds, was also einem 85%igen Umsatz entspricht.

Die UV-Spektren wurden in alkohol. Lösung mit einem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, die IR-Spektren mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer aufgenommen.

Wir möchten auch an dieser Stelle der Badischen Anilin und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung des N-Vinylpyrrolidons unseren herzlichen Dank aussprechen.

Für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren danken wir Herrn *F. Grass* (I. Chem. Inst.), für die Durchführung der Mikroanalysen den Herren Dr. *G. Kainz* (II. Chem. Inst.) und Dr. *W. Padowetz* (I. Chem. Inst.).

Zur Frage des Glukosegehaltes des Inulins

(Kurze Mitteilung)

Von

K. Holzer, H. Wittmann und A. Zinke

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 1. Juni 1956)

In Inulinhydrolysaten wird stets Glukose gefunden. Damit im Zusammenhang wurde mehrfach die Frage diskutiert, ob sie einen Bestandteil des Inulinmoleküls darstellt oder ob ihre Anwesenheit auf eine Verunreinigung des Inulins zurückzuführen ist[1, 2]. Die Frage ist bis heute wohl noch nicht endgültig entschieden; während z. B. *Schlubach*

[1] Siehe z. B. *H. H. Schlubach* und *H. Knoop*, Ann. Chem. **497**, 216/17 (1932).

[2] Siehe z. B. *R. Dedonder*, C. r. acad. sci., Paris **232**, 1442 (1951). — *D. J. Bell* und *A. Palmer*, J. Chem. Soc. London **1952**, 3763.

die Glukose als Baustein des Inulins verneint, ist *Dedonder* der gegenteiligen Ansicht. Für die *Schlubach*sche Auffassung scheint zu sprechen, daß es gelungen ist[3], auch eine Difruktose aus Inulin zu erhalten. Hingegen nimmt *Dedonder* an, daß er unter den Säurehydrolysaten Oligosaccharide vom Typus der Glukofruktosane auffinden konnte.

Auch wir haben uns mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt und glauben, mit Hilfe der Säulenchromatographie ein Di-, Tri- und Tetrasaccharid aus einem Inulinteilhydrolysat isoliert zu haben, die je einen Glukoserest als Baustein besitzen[4]. Im Hinblick auf die inzwischen erschienene Publikation *Schlubach*s und *Schefflers*[3] unterließen wir vorläufig die Veröffentlichung, um durch eine nochmalige Nacharbeitung das Ergebnis der Versuche *Schmerlaibs* zu überprüfen.

Inzwischen haben wir Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse uns zur Annahme bringen, daß Glukose doch ein Baustein des Inulins sein könnte. Wie der eine von uns *(K. H.)* feststellte, läßt sich Inulin durch sehr vorsichtig geleitete Säurehydrolyse zu Produkten abbauen, deren Drehwerte bei — 39° bis — 43° liegen; das durchschnittliche Molekulargewicht eines dieser Stoffe wurde mit etwa 3000 gefunden, was ungefähr der Hälfte des durchschnittlichen MG des Inulins entspricht. Als Ausgangsstoff benützten wir reinstes Inulin der Laevosan-Gesellschaft Linz. Dieses von uns als „Abbauinulin" bezeichnete wasserlösliche Produkt erhält man in etwa 50%iger Ausbeute. Der nicht als Abbauinulin anfallende restliche Teil des Inulins ergibt bei der Totalhydrolyse denselben Glukosegehalt (zirka 2,8%) wie das Abbauinulin. Schon dieser Befund scheint vielleicht dafür zu sprechen, daß die Glukose Baustein des Inulins ist. Zur Erhärtung dieser Auffassung wurde das Abbauinulin zunächst acetyliert ($[\alpha]_D = -31°$) und dann nach *Haworth* und *Streight*[5] methyliert ($[\alpha]_D = -53°$). Das auf saurem Weg erhaltene Hydrolysat dieser Methylverbindung wurde nach *Schlubach*[6] auf Kieselgelsäulen in die Komponenten getrennt und die einzelnen Fraktionen papierchromatographisch untersucht. Mit Hilfe dieser Methoden gelang der Nachweis folgender Verbindungen: Di-, Tri-, Tetramethylfruktose und Trimethylglukose. Das Vorhandensein der Methylglukose wurde nicht nur papierchromatographisch (siehe Abb.), sondern auch durch Drehwert und maßanalytisch nach *Willstätter* und *Schudel* nachgewiesen. Demnach kommen im Abbauinulin auf etwa 18 bis 19 Bausteine 1 Glukoserest. Der Umstand, daß Trimethylglukose gefunden wurde, spricht nicht unbedingt dafür, daß sie als mittelständiges Glied vorhanden ist.

---

[3] *J. H. Pazur* und *A. L. Gordon*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3458 (1953). — *H. H. Schlubach* und *A. Scheffler*, Ann. Chem. **588**, 192 (1954).

[4] *G. Schmerlaib*, Diss. Univ. Graz (1954).

[5] *W. N. Haworth* und *H. R. L. Streight*, Helv. Chim. Acta **15**, 609 (1932).

[6] *H. H. Schlubach* und *A. Heesch*, Ann. Chem. **572**, 114 (1951).

Die Resultate unserer Untersuchung entsprechen im wesentlichen den von *Irwine* und *Montgomery*[7] durch Hydrolyse methylierten Inulins erhaltenen. Die beiden Forscher sind allerdings der Auffassung, daß die von ihnen gefundene Trimethylglukose durch Umwandlung aus Trimethylfruktose entsteht, was sie auch experimentell nachzuweisen

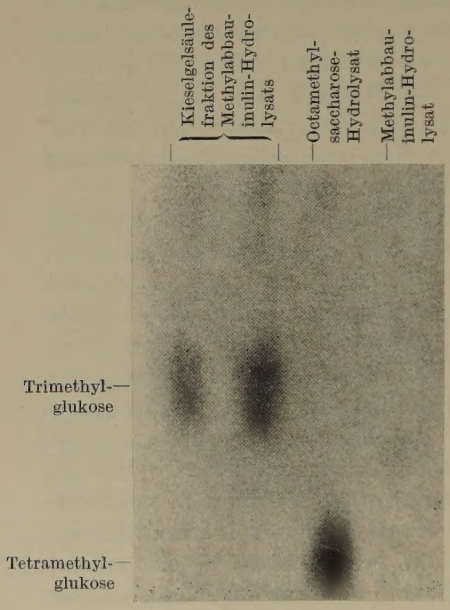


Abb. 1a. Mit Anilinphthalat entwickeltes Chromatogramm

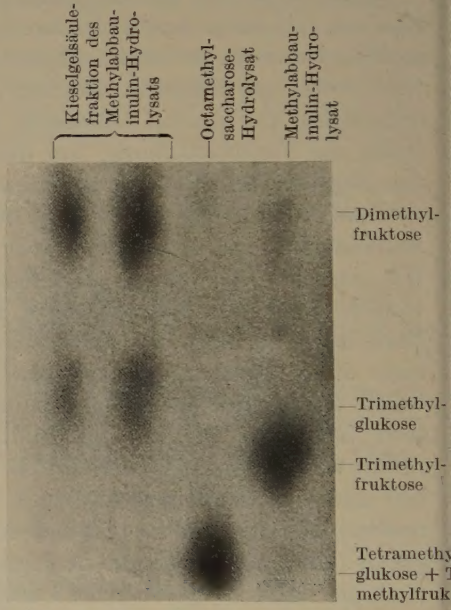


Abb. 1b. Chromatogramm 1a mit Naphthoresorcin darüberentwickelt

versuchten. Sie fanden, daß Trimethylfruktose beim Behandeln mit 1%iger wäßriger Oxalsäure zu etwa 1% in Trimethylglukose übergeht. Wie wir feststellen konnten, wird diese Umwandlung auch durch 0,2 n Salzsäure bewirkt. Trotz dieses Befundes scheint uns jedoch die Auffassung, daß Glukose kein Inulinbestandteil ist, noch nicht gesichert. Wir werden sie weiter experimentell überprüfen und später dazu Stellung nehmen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und über ihre Ergebnisse soll später ausführlich berichtet werden.

Der *Laevosan-Gesellschaft*, Linz (*Franck* und Dr. *Freudl*) danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen und für die Bereitstellung der Ausgangsstoffe herzlichst.

[7] *J. C. Irwine* und *T. N. Montgomery*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1988 (1933).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Dobrowsky, A. Über die Abhängigkeit des Zersetzungspunktes von der Erhitzungsgeschwindigkeit 574

Himpan, J. Verfahren zur Berechnung der Zusammensetzung von Feuerungsgasen 509

Meller, A. Die logarithmischen Geschwindigkeitsgleichungen und die Kinetik der Chemisorption 491

Schmid, H., und **E. Hallaba.** Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. X. 560

Schurz, J., H. Streitzig und **E. Wurz.** Untersuchungen an Carboxymethylcellulose. I. 520

Organische Chemie und Biochemie

Breitenbach, J. W., F. Galinovsky, H. Nesvadba und **E. Wolf.** Über ein dimeres N-Vinylpyrrolidon und das 1,1-Bis-(1′-pyrrolidonyl)-äthan .. 580

Gabriel, O., I. B. Dawid, A. Orleanski, W. Thill und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Zur Kenntnis des Phosphatstoffwechsels der Hefe. III. 515

Holzer, K., H. Wittmann und **A. Zinke.** Zur Frage des Glukosegehaltes des Inulins. (Kurze Mitt.) 592

Klötzer, W. Heteroarylierungen mit quartärsubstituierten Pyrimidinsalzen 526

Klötzer, W. Reaktionen von 2- und 4-quartärsubstituierten Pyrimidinsalzen 536

Ziegler, E., und **H. Junek.** Eine neue Synthese des 4-Hydroxy-carbostyrils 503

Zinke, A., R. Ott, E. Leggewie, A. Hassanein und **G. Zankl.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XXVII. Mitt. 552

OCT 1 2 1956
FILED IN STACKS

Exportiert von:

NIKEX UNGARISCHES AUSSENHANDELSUNTERNEHMEN FÜR DIE ERZEUGNISSE DER SCHWERINDUSTRIE
BUDAPEST V, DOROTTYA-U. 6

Vertreten in Österreich durch: FIRMA WITTAM, Wien IX; Rooseveltplatz 10, Telephon A 14 5 82

Printed in Austria